

Lithium oxide-containing lithium intercalation compounds

Description

5

The present invention relates to improved lithium oxide-containing lithium intercalation compounds for thin-film electrodes, to a process for their preparation, to electrodes produced therefrom, and to
10 secondary lithium ion batteries containing lithium oxide-containing lithium intercalation compounds as active material of the positive electrode.

Lithium batteries can be made from one or more
15 electrochemical cells which contain electrochemically active pigments. Cells of this type typically consist of an anode (negative electrode), a separator, a cathode (positive electrode) and an electrolyte. Batteries containing metallic lithium as anode are
20 known, as are those containing graphite, coke or other carbon particles which, as is known, are able to intercalate alkali metal ions. Also known are batteries containing other lithium intercalation compounds, i.e. substances which are able to incorporate and release
25 lithium under the action of an electric potential. The electrolyte typically consists of a lithium salt dissolved in one or more aprotic, normally organic solvents. Further suitable electrolytes are solid electrolytes which consist of a polymeric matrix
30 containing an ionically conductive, but electronically insulating medium. The charging process is generally defined in such a way that the anode (the negative pole) takes up lithium ions during charging, while the cathode (the positive pole) serves as a source of
35 lithium ions. Cells containing lithium metal as anode are usually charged during assembly.

Cells with anodes containing graphite or other carbon or another host substance which is capable of taking up lithium ions are usually uncharged during assembly. In order that they can be used as energy stores, they must
5 be connected and charged against an intercalation compound containing lithium ions, preferably an intercalation compound containing lithium oxide. During charging, the lithium ions migrate from the intercalation compound to the graphite or carbon or
10 another host substance which is capable of taking up lithium ions. The cell can then be discharged again, during which the lithium moves back. Rechargeable batteries of this type which do not contain metallic lithium are known as lithium ion batteries. Examples
15 thereof are described in US 4,464,447 and US 5,418,090.

LiCoO_2 , LiMn_2O_4 and LiNiO_2 are preferably employed as oxidic materials in the cathodes. All these compounds are also employed with varied mixing ratios of the
20 metal ions in order to establish certain advantages in charging or in the service life. Some or all of the oxygen is sometimes replaced by other elements, for example fluorine or sulfur. While the cobalt compounds are expensive, the nickel compounds are difficult to
25 prepare. By contrast, manganese compounds are relatively cheap.

The specific charge of LiMn_2O_4 is theoretically 148 milliampere hours per gram. This value can be changed
30 by varying the oxygen content or the ratio between the lithium and the manganese. In the opinion of many experts, however, LiMn_2O_4 can only reversibly cycle about 110-120 milliampere hours per gram, corresponding to about 0.8 mol of lithium per formula unit, in the
35 long term. In the case of LiNiO_2 and LiCoO_2 , only about 0.5 mol of lithium per formula unit can be reversibly cycled. The situation is more favorable in the case of

mixed nickel oxides, in which some of the nickel has been replaced by cobalt or another metal, metalloid or transition metal. Mention may be made by way of Example of $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. The use of integer coefficients 1 for
5 lithium or 2 for oxygen serves only to simplify the formula description; in practice, fractional values are also used due to intentional or unintentional variation of the amounts of starting materials. Experience teaches that the elements can be varied in broad - not
10 only even numbered - mixing ratios, giving intercalation compounds which are suitable for use in cathodes. It is essential that the compounds contain lithium ions and elements that are sufficiently capable of changing their electric charge.

15 In the meantime, many processes for the preparation of intercalation compounds for use in cathodes have been described. Thus, the preparation of LiNO_2 by high-temperature synthesis has already been described in
20 J. Amer. Chem. Soc. 76, 1499 (1954). US 4,302,518 describes the synthesis of $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ by heating a mixture of lithium carbonate and cobalt carbonate at 900°C in air, followed by two further heating steps. This specification also describes the synthesis of $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}$ by
25 heating $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ and nickel powder under oxygen at 750°C with subsequent grinding and further heating steps. US 4,507,371 teaches that lithium intercalation compounds having the cubic ion lattice $(\text{B}_2)\text{X}_4^{n-}$ can be synthesized by various reactions: solid-state reactions
30 from the pulverulent elements or compounds thereof at high temperatures, ion exchange methods or chemical or electrochemical titration techniques. US 4,980,080 describes a process for the preparation of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ which comprises the following steps: 1) preparation of
35 a mixture of powders, 2) heating the mixture in air at $600\text{-}800^\circ\text{C}$, 3) optionally: homogenization of the heated product and repetition of the powder heating.

A wet-chemical process for the preparation of a lithium manganese oxide spinel is described in DE 19 515 629. Here, a lithium compound and a manganese salt are reacted in the disperse phase and dried, after which
5 the dry residue is subjected to a sequence of grinding and heating steps. A further wet-chemical synthetic process is described in US 5,742,070. It is essentially based on the preparation of solutions of lithium, transition metal and organic acids and alcohols, which
10 are subsequently dried, ground and heated.

PCT application WO 97/37935 claims a dry preparation process in which mixtures of manganese oxides and lithium compounds, each with a controlled particle size
15 distribution, are repeatedly heated at selected temperatures. PCT application WO 98/02931 describes a process for the preparation of lithium manganese intercalation oxides which consists of the reaction of LiOH, MnO₂ and at least one polyfunctional alcohol
20 followed by heat treatment.

While the known preparation processes led to certain improvements in the properties of lithium intercalation oxides, they do not satisfy the high demands made by
25 the use of such substances in electrodes, in particular cathodes of lithium ion batteries. In particular, there has hitherto been no success in preparing lithium intercalation compounds which, on use, have both high specific charges and high loadability of the batteries
30 produced therewith. A further disadvantage of the prior art is that many highly specialized processes exist for the preparation of lithium intercalation compounds which do not allow variations in the composition and at the same time in the morphology and of the crystal
35 structure of the compounds produced.

It is an object of the present invention to provide lithium intercalation compounds of high specific charge which, depending on the application, are able to supply a high power density or a high energy density in batteries produced therewith and ensure high loadability of these batteries. It is a further object of the invention to provide a simple process for the preparation of lithium intercalation compounds of this type with which specific influencing with respect to a high power density or high energy density of the batteries produced therefrom is possible and which can be applied to a different elemental composition of the lithium intercalation compounds and to different morphologies. It is a further object of the invention to provide electrodes which, on use in batteries, achieve high loadability, high specific charge and high power density or high energy density of these batteries. It is a further object of the invention to provide secondary lithium ion batteries which have high loadability, high energy output and/or high power and can be produced inexpensively for various crystal structures.

Surprisingly, it has been found that the specific charge of lithium intercalation compounds is high and the loadability of batteries produced therefrom can be improved if lithium oxide-containing lithium intercalation compounds having a particular morphology, namely in the form of agglomerates, are employed, where the agglomerates have a specific surface area, determined by the BET method, of from 0.1 to 3 m²/g, an agglomerate size, determined from the d₅₀ value, of greater than 6 μm, a diameter, determined from the d₉₀ value, of 100 μm or smaller, and intrapores having a size of from 0.3 μm to d₅₀/4, and an intrapore volume of at least 0.08 ml/g.

The term morphology here is taken to mean the interaction of the particle properties porosity (pore volume), particle or agglomerate size (diameter) and specific surface area. The term agglomerates is applied to structures which are composed of a plurality of small particles which are bonded with a certain strength and in which a diameter, a specific surface area and pores can be determined.

It has furthermore been found that lithium intercalation compounds of this type can be prepared by a process which comprises:

a) preparation of an intimate mixture of one or more lithium compounds and one or more transition-metal compounds, followed by heat treatment and grinding, giving a finely divided mixture;

b) suspension of the finely divided mixture in water with addition of an at least partially water-soluble polymeric binder, followed by spray drying, giving agglomerates; and

c) heat treatment of the dry agglomerates in an oxidizing atmosphere at from 450°C to 900°C.

It has also been found that thin-film electrodes containing lithium intercalation compounds having the morphology according to the invention prepared by the process according to the invention achieve a high specific charge, high loadability and, depending on the desired application, a high power density or a high energy density in batteries.

Thin-film electrodes of this type are produced by the following general process, which is known per se:

In a vessel filled with the lithium intercalation compound according to the invention, graphite and conductive black, the pigments are mixed well. A solution of a generally customary electrode binder and a solvent or solvent mixture in suitable amount is subsequently added to the pigment mixture and mixed intimately with the pigments. The resultant suspension is knife-coated or cast onto a thin aluminum foil. The solvent is subsequently removed at elevated temperature. The coated foil is pressed between steel rolls and dried under reduced pressure until free from water. The moldings coated in this way can be employed as thin-film electrodes for the production of secondary lithium ion batteries.

It has furthermore been found that secondary lithium ion batteries which contain the lithium intercalation compounds according to the invention as active material of the positive electrode have high loadability at the same time as high energy liberation or high performance and at the same time are inexpensive to produce.

Secondary lithium ion batteries of this type are produced in a manner known per se and essentially consist of a positive electrode, a negative electrode, a separator and an electrolyte in a casing. For the secondary lithium ion batteries according to the invention, the lithium intercalation compounds according to the invention are used as active material with a suitable binder known per se in the positive electrode, while the active material employed for the negative electrode is graphite or carbon or another host substance which is capable of taking up lithium ions, with a suitable binder known per se.

The lithium intercalation compounds according to the invention are distinguished by particularly good

processing and electrical properties and allow the combination of normally contradictory properties, for example the combination of a high specific surface area with a simultaneously high d_{50} value.

5

The specific surface area of the lithium intercalation compounds according to the invention, determined by the BET method, is in the range $0.1 - 3 \text{ m}^2/\text{g}$, preferably $0.3 - 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ and very preferably $0.5 - 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$. The
10 agglomerate or particle size, measured from the d_{50} value, is greater than $6 \mu\text{m}$, preferably greater than $10 \mu\text{m}$. The diameter of the agglomerates, measured from the d_{90} value, is advantageously not greater than $d_{90} = 100 \mu\text{m}$, preferably less than $d_{90} = 50 \mu\text{m}$, very
15 preferably less than $40 \mu\text{m}$. The particles have an agglomerate structure which has internal pores (intrapores) and external pores (interpores). The term intrapores here is taken to mean the pores in the interior of coherent agglomerates, while the term
20 interpores is taken to mean the pores which occur between the individual agglomerates and are dependent on the agglomerate size and shape, the particle size distribution and the resultant packing density.

25 The size of the intrapores d_{intra} depends on the agglomerate size d_{50} . Intrapores are always the same size as or smaller than a quarter of the agglomerate size d_{50} and are of equal size or larger than the surface roughness of the particles or agglomerates of
30 $0.3 \mu\text{m}$. The following correlation thus arises for the size range of the intrapores:
size of the intrapores: $0.3 \mu\text{m} \leq d_{\text{intra}} \leq d_{50}/4$.

The intrapore volume is the cumulative intrusion volume
35 in the size range of the intrapores. The lithium intercalation compounds according to the invention have an intrapore volume of at least 0.08 ml/g . The size of

the intrapores and the intrapore volume determine the performance and the preferred area of application of the lithium intercalation compounds according to the invention in secondary lithium ion batteries. Thus, these lithium intercalation compounds are more suitable for the production of batteries in which high initial power and rapid energy liberation, i.e. high pulse loadability, is desired, the larger the intrapores and the intrapore volume. If, on the other hand, high energy production is desired, relatively small values are selected for the intrapore size and intrapore volume.

The process according to the invention for the preparation of lithium oxide-containing lithium intercalation compounds in agglomerate form consists at least of three steps:

I. preparation of a particulate precursor compound by intimate mixing, heating and grinding of the starting materials,

II. preparation of a suspension of this particulate precursor compound in water with addition of a polymeric binder, followed by spray-drying thereof, giving agglomerates, and

III. a heating step, in which the porous lithium intercalation compound according to the invention is obtained.

The synthesis of a lithium manganese intercalation oxide having the morphology according to the invention by the process according to the invention is described below as representative of various lithium oxide-containing lithium intercalation compounds:

1.1. Intimate mixing of the starting materials Li_2CO_3 and manganese oxide Mn_3O_4 . Suitable starting materials for the preparation of a lithium manganese intercalation oxide are also various other known
5 manganese and lithium compounds, for example Li_2O_2 , Mn_2O_3 or MnO_2 , or mixtures of lithium oxides or manganese oxides, so long as the mixture contains sufficient active oxygen. The preferred manganese compound is Mn_3O_4 and the preferred lithium compound is Li_2CO_3 . The active
10 oxygen promotes the linking of lithium to manganese during firing. The amount (number of equivalents) of active oxygen must be at least as large as the number of lithium atoms. Active oxygen can be introduced by the manganese compound so long as the manganese valency
15 is greater than 2. Each Mn valency greater than 2 supplies one equivalent of active oxygen, each Mn valency greater than 3 supplies two equivalents of active oxygen, etc. Active oxygen can also be introduced by the lithium compound, where each formal
20 Li valency greater than 1 (for example Li_2O_2) supplies one equivalent of active oxygen.

The mixing process generally takes between 10 and 60 minutes, but preferably from 15 to 45 minutes. Mixers
25 which can be employed here are all customary types of mixer, preferably mixers with integrated grinding tools.

1.2. Heating of the mixture, advantageously in a rotary
30 tube furnace, preferably under N_2 , argon, air, oxygen or an oxygen-containing gas at 600°C - 1000°C with a residence time of 15 - 120 minutes. The heating is preferably carried out under nitrogen at a temperature of from 700°C to 900°C and a residence time of 30 - 90
35 minutes.

1.3. Grinding of the heated mixture until a finely divided mixture is obtained. Suitable mills here are, for example, tin mills, impact disk mills, universal mills, jet mills or the like, optionally with
5 classification. It is also possible to carry out a plurality of grinding processes one after the other in identical or different mills.

The grinding is continued until the particle sizes of
10 the resultant particles have reached d_{90} values of smaller than 30 μm .

1.4. Optional additional step: re-heating as in point 1.2, where the temperature may be the same as or higher
15 than in point 1.2, but is not higher than 1000°C and is preferably not higher than 900°C. The residence time is likewise 15 - 120 minutes.

1.5. Optional additional step: re-grinding as in point
20 1.3, where the same or a different mill as in 1.3 can be selected and particle sizes and particle size distributions the same as or different from 1.3 are achieved.

2.1. Preparation of a suspension of the particulate precursor compound produced by working steps 1.1 to 1.3 or 1.1 to 1.5 in water with addition of an at least partially water-soluble, polymeric binder (where the term polymer is taken to mean at least a multiple, i.e.
30 at least a triple, of one or more monomers).

Suitable polymeric binders are polymers which form hydrogen bonds, such as cellulose, starch, gelatin, polyacrylates, polyvinyl alcohol and polyvinyl
35 acetates, in concentrations of from 0.1 to 5% by weight, based on the total weight of the solids employed. If less binder is employed, its binding

action is generally not sufficient to ensure the desired agglomerate formation to an adequate extent in the further working step. An amount of polymeric binder in excess of the stated range hardly increases the binding action at all, while increasing costs considerably, but may result in spontaneous combustion of the products at the high temperatures which prevail in the remainder of the process.

- 10 Polyvinyl alcohol in an amount of from 1 to 2% by weight is preferably added as polymeric binder.

The suspension can be prepared by generally known processes using known apparatuses, for example reactors or stirred tanks.

2.2 Drying of the suspension with formation of agglomerates of particulate precursor compound. The drying here is carried out as spray drying by means of processes and apparatuses which are known to be suitable for this purpose. It is preferred here for the spray drier to be operated at high speed with a two-component nozzle or an atomization disk. The drying is carried out at an exhaust-gas temperature of from 100 to 150°C, preferably from 105 to 120°C. The residual moisture content of the resultant dried agglomerates should not exceed 5%. The agglomerates should subsequently not be moistened or ground any further.

- 30 3. Heating of the dry agglomerates under an oxidizing atmosphere at 450-900°C at a residence time of from 0.5 to 10 hours.

In this step, the binder is generally burnt out without leaving a residue. The heating can be carried out in a rotary tube furnace, preferably at from 725°C to 900°C and - if the furnace is

fitted with a plurality of heating zones - at a reduced temperature of 450-750°C in the final heating zone. The residence time is preferably 0.5-6 hours. The oxidizing atmosphere is preferably generated using oxygen.

The heating can likewise be carried out in a stationary furnace under an oxidizing atmosphere at a preferred temperature of from 600°C to 750°C with a residence time of preferably greater than 5 hours. Here too, the oxidizing atmosphere is preferably generated using oxygen.

4. Optional additional step: suspension of the lithium manganese oxide intercalation compound in water with addition of one or more alkaline lithium salts, followed by spray-drying at temperatures of from 100°C to 400°C. Suitable alkaline aluminum salts are, for example, Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH or mixtures of two or more thereof. Preference is given to Li_2CO_3 . The spray-drying may be followed by post-drying at temperatures of from 100°C to 300°C in an oxygen-containing atmosphere, preferably in air.

In order to simplify the sintering, a sintering aid can be added in steps 1.1 to 2.2 in a concentration of from 0.1 to 3% by weight, based on the solids content. The sintering aid is preferably added during preparation of the mixture, step 1.1, but alternatively during preparation of the suspension, step 2.1. The sintering aid employed is preferably a boron oxide, particularly preferably H_3BO_3 .

It is also possible to heat the agglomerates in step 3 initially under non-oxidizing conditions. However, this step must necessarily be followed by heating under an

oxidizing atmosphere as described in step 3. This procedure greatly increases the duration and costs of the preparation process and is therefore not preferred.

- 5 Thin-film electrodes which contain the agglomerated lithium oxide compounds prepared by the process according to the invention can be produced as follows:

10 The lithium oxide-containing lithium intercalation compound according to the invention, graphite and conductive black are weighed into a metal cylinder filled with steel balls. The cylinder is sealed and rolled on a rolling board, during which the pigments are mixed well. A solution of a generally customary
15 electrode binder, for example a fluorine-containing polymer having a fluorine content of greater than 50% by weight, and a suitable solvent or solvent mixture in suitable amount are subsequently added to the pigment mixture, and the cylinder is again rolled on the
20 rolling board until the maximum particle size has dropped below the range from 10 to 90 μm . The resultant suspension is cast onto a thin aluminum foil, and a wet-layer thickness of from 150 to 600 μm is established by means of a hand coater with adjustable
25 gap size. The solvent is subsequently removed, and the foil is heated at a temperature in the range from 80 to 150°C. In order to establish low porosity, the coated foil is pressed under pressure between steel rolls. The foil is subsequently split into parts of suitable size,
30 which are dried under reduced pressure until free from water.

In order to produce a secondary lithium ion battery, a thin-film electrode produced by the process described
35 above is used as cathode. The anode employed is a lithium electrode or a thin-film electrode consisting of graphite, carbon or another material which is

capable of taking up lithium ions, and a suitable binder. These electrodes are assembled together with a separator and an electrolyte and optionally further constituents in a casing to give a secondary battery and charged. Secondary lithium ion batteries produced in this way have excellent service properties.

The lithium oxide intercalation compounds prepared by the process according to the invention have the morphology described in claim 1 and can advantageously be used for the production of thin-film electrodes. The lithium oxide-containing lithium intercalation compounds according to the invention have an extremely positive effect on the service properties of secondary lithium ion batteries which contain them as active material of the positive electrode. Thus, it is possible, for example, to predetermine the preferred suitability of the intercalation compounds for cells of high power or high energy liberation by adjusting the intrapore volume to the requisite values, it being possible to ensure both high specific charge and high loadability of the cells.

A further advantage of the invention consists in that the lithium intercalation compounds obtained can be prepared in the morphology according to the invention by the process according to the invention irrespective of the nature of the elements present other than lithium and oxygen, for example cobalt and/or nickel, and irrespective of their crystal structure (spinel or layer structure) and have the advantages associated therewith.

The invention will be described in greater detail below with reference to Figures 1 and 2 and a number of Examples, but is not restricted thereto.

Fig. 1 shows the relationship between the pore diameter and the cumulative pore intrusion volume for an Li/Mn spinel a according to Example 1

5

Fig. 2 shows the magnified electron photomicrograph of an Li/Mn spinel b according to Example 2.

Working Examples:

10

Example 1: Preparation of an Li/Mn spinel a

1.1 Mixing

15 712 kg of manganese oxide (Mn_3O_4 from Fermac, Ludwigshafen, after grinding in an Alpine 250 Z pin mill) and 184.5 kg of lithium carbonate (product ground to less than 40 μm from Chemetall, Frankfurt) were mixed for 30 minutes in a drum mixer with 3 knife heads
20 (capacity 2 m^3 , Lödige). The following measurement values were obtained from the mixture: bulk density: 0.7 g/ml, tamped density: 1.3 g/ml, specific surface area: 12 m^2/g .

25 1.2. and 1.3, Heating under N_2 and grinding

The mixture from 1.1 was heated in a gas-heated rotary tube furnace (Elino, length of heating zone 3.2 m, diameter 300 mm). The firing temperature was $750 \pm$
30 $10^\circ C$. 11 m^3 of nitrogen per hour were passed in co-current through the tube. The furnace atmosphere was protected against the ambient air by a double flap airlock valve at the tube end, so that the oxygen content in the rotary tube dropped below 1%. The
35 mixture was metered into the tube at about 30 - 40 kg/h. The tube rotated at 2 revolutions per minute. The inclination of the tube was 0.5 degree, so that the

residence time of the product in the heating zone was about 1 hour. A preliminary fraction of a few kilograms of product was discarded. 500 kg of fired product were subsequently collected. The product was ground in a pin mill (Alpine 250 Z). The following measurement values were obtained: bulk density: 0.8 g/ml, tamped density: 1.0 g/ml, specific surface area: 3 m²/g.

1.4 and 1.5. Heating under N₂ and grinding

10

The ground fired product from 1.3 was re-heated in the gas-heated rotary tube furnace (see above). The firing temperature was 825°C. 10 ± 1 m³/h of nitrogen were passed in co-current through the tube. The furnace atmosphere was protected against the ambient air by a double flap airlock valve at the tube end, so that the oxygen content in the rotary tube was less than 1%. The mixture was metered into the tube at about 25 kg/h. The tube rotated at 2 revolutions per minute. The inclination of the tube was 0.5 degree, so that the residence time of the product in the heating zone was about 1 hour. A preliminary fraction of a few kilograms of product was discarded. 169.5 kg of fired product were subsequently collected. The product was ground in a pin mill (Alpine 250 Z). The following measurement values were obtained: bulk density: 0.8 g/ml, tamped density: 1.4 g/ml, specific surface area: 1.1 m²/g.

15

20

25

1.5.1. Repetition of the grinding

30

Since the product from 1.5 still contained slightly scratching components, the grinding of a part quantity of 54 kg was repeated in a mill with classifier wheel (Alpine ZPS 50). The mill rotor speed was 15,000 rpm, and the classifier wheel rotated at 4000 rpm. The following measurement values of the classifier-ground product were obtained: bulk density: 1.0 g/ml, tamped

35

density: 1.3 g/ml, specific surface area: 1.4 m²/g. The particle size distribution was as follows: d₁₀ = 1.0 μm, d₅₀ = 3.0 μm, d₉₀ = 14 μm.

5 2.1. and 2.2. Preparation and drying of the suspension

A suspension of 2 kg of the classifier-ground product from 1.5.1, 4 liters of water and a solution of 20 g of polyvinyl alcohol (Mowiol 5-88, Hoechst) in 2 liters of
10 water (advantageously prepared in advance at the boiling point) was stirred in a beaker and dried for about 1.5 hours in a spray drier (Niro Minor) using an atomizer wheel. The atomizer gas pressure was about 4.8 bar. The heating-gas temperature was 350 ± 5°C, and
15 the exhaust-gas temperature was 110 ± 5°C. In this synthesis, 1.45 kg of pigment were isolated in the collecting vessel under the cyclone. The following measurement values were obtained: bulk density: 1.1 g/ml, tamped density: 1.3 g/ml, specific surface area:
20 1.5 m²/g.

3. Heating in an oxidizing atmosphere

The spray-dried powder from 2.2 was heated in an
25 electrically heated rotary tube furnace. The powder was metered into the tube at about 0.1 kg/h. The maximum heating temperature was 775°C (length of the heating zone 78 cm). 50 l/h of oxygen were passed through the tube (diameter 5 cm) in co-current. The tube rotated at
30 1/2 revolution per minute, so that the residence time of the product in the heating zone reached about 1 hour. The inclination of the tube was 5 degrees. A small part-amount (preliminary fraction) was discarded. 1.4 kg of fired product were collected. The following
35 measurement values were obtained:

Bulk density: 0.8 g/ml, tamped density: 1.1 g/ml, specific surface area: 0.7 m²/g, pH: 8.9, particle size distribution: d₁₀ = 10 μm, d₅₀ = 27 μm, d₉₀ = 44 μm.

5 The particle size distribution in the resultant lithium manganese spinel intercalation compound was determined using the mercury porosimetry method. Pores having a size of about 1 μm were clearly recognizable. The incremental intrusion volume at a pore size of 1 μm
10 reached a local maximum of 0.01 ml/g. Furthermore, pores (interpores) having a size of 10 μm were observed, which was evident from the fact that the incremental intrusion volume reached a local maximum of 0.07 ml/g at a pore size of 10 μm. The intrapore
15 volume, i.e. the cumulative intrusion volume in the size range of the intrapores of from 0.3 to 6.8 μm, of this spinel was 0.20 ml/g. The relationship between the cumulative intrusion volume and the pore diameter is shown in Figure 1.

20 The powder charging data were subsequently determined. A value of 109 Ah/kg of powder was found in the 5th discharge (lithium intercalation).

25 Example 2: Preparation of an Li/Mn spinel b

Steps 1.1 to 1.5.1 from Example 1 were repeated.

2.1. and 2.2. Preparation and drying of the suspension

30 A suspension of 4 kg of the classifier-ground product from 1.5.1, 3 liters of water and a solution of 60 g of polyvinyl alcohol (Mowiol 5-88, Hoechst) in 2 liters of water (advantageously prepared in advance at the
35 boiling point) was stirred in a beaker and dried for about 3 hours in a spray drier (Niro Minor) using a two-component nozzle. The heating-gas temperature was

240 \pm 20°C, and the exhaust-gas temperature was 150 \pm 3°C. The atomizer gas pressure was about 1.8 bar.

3. Heating in an oxidizing atmosphere

5

The spray-dried powder from 2.2 was heated in an electrically heated rotary tube furnace. The powder was metered into the tube at about 4.5 kg/h. The maximum heating temperature was 775°C (length of the heating zone 140 cm). 1.5 m³ of oxygen per hour were passed through the tube (diameter 25 cm) in co-current. The tube rotated at 4/3 revolutions per minute and paused for one minute every quarter revolution, so that the residence time of the product in the heating zone reached about 4 hours. The inclination of the tube was 0.25 degree. A small part-amount (preliminary fraction) was discarded. 6.9 kg of fired product were collected. The following measurement values were obtained: bulk density: 1.0 g/ml, tamped density: 1.3 g/ml, specific surface area: 0.9 m²/g, pH: 8.1, particle size distribution: d₁₀ = 6 μ m, d₅₀ = 15 μ m, d₉₀ = 28 μ m.

The powder charging data were subsequently determined. A value of 115 Ah/kg was determined for the 5th discharge of the powder.

4. Suspension and spray-drying with Li₂CO₃

A suspension of 2.95 kg of the fired product from 3., 2.95 liters of water and 29.5 g of lithium carbonate was stirred in a beaker using a Turrax dispersion unit and dried for 1 hour in a spray drier (Niro Minor) using a two-component nozzle. The heating-gas temperature was 350 \pm 10°C, and the exhaust-gas temperature was 108 \pm 4°C. The atomizer gas pressure was 2.2 bar. 2.2 kg of Li/Mn spinel having an Li₂CO₃ layer were obtained. The particle size distribution was

as follows: $d_{10} = 5 \mu\text{m}$, $d_{50} = 12 \mu\text{m}$, $d_{90} = 24 \mu\text{m}$, specific surface area: $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Finally, the powder was dried in air for 1 hour in a drying cabinet at 300°C .

5 Coherent, spherical, porous agglomerates having an approximate diameter of $10\text{-}20 \mu\text{m}$ were evident on a magnified electron photomicrograph (see Figure 2). The agglomerates appeared to be composed of primary
10 particles having a diameter of $1\text{-}3 \mu\text{m}$ which were partially sintered at the edges. Pores (intrapores) having an approximate size of $1 \mu\text{m}$ were readily visible in the interior of the spherical aggregates.

In addition, the pore size distribution was determined
15 using the mercury porosimetry method. An accumulation of pores having a size of $1.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ was clearly evident; the incremental intrusion volume reached a local maximum of 0.01 ml/g at a pore size of $1 \mu\text{m}$. Furthermore, pores (interpores) having a size of $4.5 \pm$
20 $1.5 \mu\text{m}$ were observed, which was evident from the fact that the incremental intrusion volume reached a local maximum of 0.048 ml/g at a pore size of $5 \mu\text{m}$. The cumulative intrusion volume in the range from 0.3 to $3 \mu\text{m}$ (intrapore volume) was 0.14 ml/g .

25 On determination of the powder charging data, a value of 107 Ah/kg was found in the 5th discharge.

The magnified electron photomicrograph of an Li/Mn
30 spinel prepared in this way is shown in Figure 2.

Example 3: Production of a pigment-coated thin-film electrode 1

35 The following pigments were weighed into a metal cylinder having a volume of 6 liters which was filled with 3 100 g of steel balls having a diameter of from 4

to 6 mm: 1 223 g of lithium manganese oxide (Li/Mn spinel) in accordance with Example 1 having a specific surface area of 0.7 m²/g, 72 g of conductive black having a specific surface area in the range from 40 to 5 400 m²/g, and 72 g of graphite. The metal cylinder was sealed, and the pigments were mixed well by rolling on the rolling board. 81 g of a copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene in a solvent mixture comprising 980 g of tetrahydrofuran (THF) and 245 g of 10 N-methylpyrrolidone (NMP) were subsequently added. The mixture was rolled on the rolling board for 3.5 hours until the maximum particle size had reached 28 μm. The pigment suspension was sieved off from the steel balls. The suspension was subsequently cast onto an aluminum 15 foil having a thickness of 25 μm by means of a motor coater with adjustable gap size. After evaporation of the solvent, the coated foil was heated at 160°C for 2 hours and subsequently pressed between two steel rolls under a pressure of 6 bar. For the production of 20 test specimens, disks having a diameter of 36 mm were stamped out and dried overnight under reduced pressure until free from water. A coating weight of 275 g per square meter was found. The layer thickness was 115 μm, and the porosity was 34% by volume. The specific 25 resistance of the layer including the foil and the transition resistance was determined at 65 Ωcm.

The test specimens were tested in an electrochemical cell with lithium metal as countercathode. The 30 following electrochemical values were measured for the electrode according to Example 3 [Li dislocation (charging)/Li intercalation (discharging)]:

Capacity in 1st cycle: 112/104 mAh/g for the layer and 132/122 mAh/g for the spinel

35 Capacity in 10th cycle: 99/98 mAh/g for the layer and 117/115 mAh/g for the spinel

Loadability: 96.5%

Example 4: Production of a pigment-coated thin-film electrode 2

The following pigments were weighed into an apparatus as described in Example 3: 1 259 g of lithium manganese oxide (Li/Mn spinel) as in Example 2 having a specific surface area of 1.0 m²/g, 76 g of conductive black having a specific surface area of from 40 to 400 m²/g, and 76 g of graphite. After the pigments had been mixed, a solution of 86 g of a polymeric fluorine-containing binder having a fluorine content of 70% by weight in a solvent mixture comprising 769 g of tetrahydrofuran (THF) and 330 g of N-methylpyrrolidone (NMP) was added. The mixture was rolled on the rolling board for 2 hours until the maximum particle size had reached 14 μ m. The pigment suspension was treated further as in Example 3 and subsequently cast onto an aluminum foil, heated and compressed. For the production of test specimens, disks having a diameter of 36 mm were stamped out and dried overnight under reduced pressure until free from water. A coating weight of 251 g per square meter was found. The layer thickness was 104 μ m, and the porosity was 33% by volume. The specific resistance of the layer including the foil and the transition resistance was determined at 120 Ω cm. The test specimens were tested in an electrochemical cell with lithium metal as countercathode.

The following electrochemical values were measured for the electrode according to Example 4:

Capacity in 1st cycle: 120/95 mAh/g for the layer and 122/113 mAh/g for the spinel

Capacity in 10th cycle: 92/91 mAh/g for the layer and 109/108 mAh/g for the spinel

Loadability: 95.2%

Comparative Example:

1 147 g of a commercially available lithium manganese
oxide (Li/Mn spinel) having an intrapore volume of
5 0.04 ml/g in the intrapore size range from 0.3 to
6.8 μm and a volume from the roughness of the surface
(pores < 0.3 μm) of 0.04 ml/g, a specific surface area
of 1.2 m^2/g , 70 g of graphite as described in Example 3
and 70 g of conductive black as described in Example 3
10 were weighed into an apparatus as described in Example
3. The binder employed was a solution of 71 g of the
copolymer from Example 3 in a solvent mixture
comprising 890 g of THF and 222 g of NMP. The amounts
of binder and solvent were matched here to the enlarged
15 surface area of the spinel.

The apparatus was rolled on the rolling board until the
maximum particle size of 30 μm had been reached. The
coating and compression of the layer on the aluminum
20 foil were carried out as in Example 3. A coating weight
of 237 g/m^2 , a layer thickness of 101 μm , a porosity of
34% by volume and a specific resistance (including
aluminum foil and transition resistance) of 25 Ωcm were
determined.

25 Test specimens having a diameter of 36 mm were stamped
out of the electrode foil produced in this way and
tested in a cell with lithium metal as
counterelectrode.

30 The following electrochemical values were measured:
Capacity in 1st cycle: 116/107 mAh/g for the layer and
139/128 mAh/g for the spinel
Capacity in 10th cycle: 107/105 mAh/g for the layer and
127/126 mAh/g for the spinel
35 Loadability: 85.7%

Analytical studies:

1. Pore size distribution:

The pore size distribution in the pore size range between 0.01 and 100 μm was determined using the mercury porosimetry method with an Autopore II instrument (in accordance with DIN 66133). Using this method, intrapores, i.e. the pores within a coherent agglomerate, and interpores, i.e. the pores between different agglomerates, can be measured. Further pores (larger than 50 μm) arising from the loose bed of a powder and pores (smaller than about 0.3 μm) associated with the roughness of the surface, are also measured.

In addition, intrapores can be rendered visible with the aid of electron photomicrographs. Interpores are naturally dependent on the particle size, the particle size distribution and the shape. The interpore size is thus approximately one third of the particle size.

2. Specific surface area:

The specific surface area (BET) was determined using a Ströhlein Areameter from Ströhlein, Düsseldorf, by the one-point difference method of Haul and Dümbgen in accordance with DIN 66131. The pigments were dried at 140°C for at least 12 hours.

3. Particle size distribution:

The particle size distribution was determined by laser diffraction in a SYMPATEC HELOS instrument. In this measurement, a spatula tip of the powder to be analyzed was added to the circulating water bath (optical concentration: about 15 - 50%). The particles were distributed by ultrasound for 50 seconds before and during the measurement, which took 10 seconds. This

measurement essentially determined the diameter of the coherent agglomerates.

4. Powder charge data:

5

The powder charge data were determined as follows:

10 Firstly, auxiliaries were mixed in a mill: 1 g of carbon black (for example Vulcan XC-72 or Ensaco 250) plus 1 g of graphite (SFG 10) plus 2.2 g of PVDF (Aldrich).

15 A coating comprising 2 g of spinel and 0.4 g of auxiliaries in NMP (N-methylpyrrolidone) was stirred using a high-speed stirrer. In order to produce the layer to be tested, the coating was sprayed onto the titanium collector, which had in each case been predried and slightly warmed, in up to four repetitions. The area of the current collector was 20 1.3 cm². Between each application, the coating was homogenized using the high-speed stirrer and immediately processed further in order to counter possible separation of the solids.

25 The coating was sprayed onto the prewarmed titanium collector with the aid of a spray gun (air brush spray gun) and dried. The most critical step for the reproducibility and correctness of the measurement was the weighing of the dried layer on the Ti collector. 30 The layer weighed about 25 mg; it was weighed to a resolution of 0.1 mg, corresponding to an error of 0.4%, in the case of differential weighing a maximum of 0.8%, but on average less.

35 The electrodes were dried for at least 12 hours at 120°C in an oil-pump vacuum before they were assembled into an electrochemical cell in a glove box filled with

argon. The anode used was lithium metal (Aldrich, 99.9%, 0.75 mm thickness), and the commercially available electrolyte solution LP 30 (1M LiPF_6 in ethylene carbonate/dimethyl carbonate 1:1, Merck) was
5 furthermore used. The separator was a glass nonwoven with a thickness of about 2 mm. The geometry of the charge measurement cells is described in P. Novák, W. Scheifele, F. Joho, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2544 (1995), see there in particular Figure 1 (although
10 the reference electrode shown there was not used).

The charging and discharging were carried out in the potential range between 3.3 and 4.4 volts with constant currents of 10 μA per milligram of oxide, which
15 resulted in charging and discharging times in the order of greater than 10 hours in each case.

5. Foil charging data:

20 The foil charging data were determined as follows:

The aluminum pieces (diameter 36 mm) coated with lithium intercalation oxide were dried for at least 12 hours at 120°C under an oil-pump vacuum (pressure
25 about 10^{-2} mbar) in the lock of a glove box. They were subsequently processed further under a dry, oxygen-free argon atmosphere. An electrochemical cell was produced by assembling a stack of the coated aluminum disks, a separator disk (Celgard 2502, Hoechst) and a lithium
30 metal disk (Chemetall, 99%, thickness 0.25 mm), soaking the stack with commercially available LP 40 electrolyte solution (1 M LiPF_6 in ethylene carbonate/diethyl carbonate 1:1, Merck), and compressing the stack between two sealed-off steel plates under a pressure of
35 about 6 bar. The steel plate in contact with the coated aluminum foil was the plus pole, and the steel plate in contact with the lithium disk was the minus pole. The

charging and discharging were carried out in the potential range from 3.3 to 4.3 volts with constant currents of about 40 μA per milligram of oxide, which resulted in charging and discharging times in the order of greater than 2 hours in each case. The charging and discharging operations were repeated at least 10 times.

6. Loadability

The loadability of the cell was determined as follows: a charged cell (initial value 4.3 V) after the second charging was fast-discharged with three times the current, i.e. about 120 μA per milligram of oxide (corresponding to a load of about 3 mA/cm^2) to the final discharge voltage of 3.3 V. The charge determined here was entered in the ratio for discharge with a 6-times smaller current (i.e. about 20 $\mu\text{A}/\text{mg}$ of oxide).

Loadability = (capacity with a load of 3 mA/cm^2) / (capacity with a load of 0.5 mA/cm^2) x 100 (%), measured in the 2nd cycle.

7. Specific resistance:

The specific resistance of the layer was determined as follows: a circular piece of foil having an area of 10 cm^2 was compressed between two metal plates at 6 bar, and the volume resistance was measured after 10 seconds. The specific resistance is the same as the volume resistance (unit Ω) divided by the layer thickness (unit cm) times 10 cm^2 .

8. Method for determining the intrapore volume

The intrapore volume was determined as follows: the pore size distribution in the pore size range from 0.01 to 100 nm was determined using the mercury porosimetry

method with an Autopore II instrument (in accordance with DIN 66133). In addition, the d_{50} value of the particle size distribution was determined by laser diffraction. The intrapore volume is the pore volume
5 integrated in the range from $0.3 \mu\text{m}$ to the value $d_{50}/4$ (μm).

Patent claims

1. A lithium oxide-containing lithium intercalation compound for thin-film electrodes in the form of agglomerates, where the agglomerates have
 - a specific surface area, determined by the BET method, of from 0.1 to 3 m²/g,
 - an agglomerate size, determined from the d₅₀ value, of greater than 6 μm,
 - a diameter, determined from the d₉₀ value, of 100 μm or smaller and intrapores having a size of 0.3 μm ≤ d_{intra} ≤ d₅₀/4 μm, and an intrapore volume of at least 0.08 ml/g.
2. A lithium oxide-containing lithium intercalation compound as claimed in claim 1, where the specific BET surface area is from 0.3 to 1.5 m²/g.
3. A lithium oxide-containing lithium intercalation compound as claimed in claim 1, where the specific BET surface area is from 0.5 to 1.2 m²/g.
4. A lithium oxide-containing lithium intercalation compound as claimed in claims 1 to 3, where the agglomerate size, determined from the d₅₀ value, is greater than 10 μm.
5. A lithium oxide-containing lithium intercalation compound as claimed in claims 1 to 4, where the diameter, determined from the d₉₀ value, is smaller than 50 μm.
6. A lithium oxide-containing lithium intercalation compound as claimed in claims 1 to 4, where the diameter, determined from the d₉₀ value, is smaller than 40 μm.

7. A lithium oxide-containing lithium intercalation compound as claimed in claim 1, where lithium manganese oxide is present.
- 5 8. A lithium oxide-containing lithium intercalation compound as claimed in claims 2 to 6, where lithium manganese oxide is present.
9. A process for the preparation of a lithium oxide-
10 containing lithium intercalation compound for thin-film electrodes in the form of agglomerates as claimed in claim 1, by
- a) preparation of an intimate mixture of one or
more lithium compounds and one or more
15 transition-metal compounds, followed by heating and grinding, giving a finely divided mixture;
- b) suspension of the finely divided mixture in
water with the addition of an at least
20 partially water-soluble polymeric binder, followed by spray-drying, giving agglomerates; and
- c) heating of the dry agglomerates in an
oxidizing atmosphere at from 450°C to 900°C.
- 25
10. A process for the preparation of lithium manganese
oxide-containing lithium intercalation compounds
for thin-film electrodes in the form of
agglomerates as claimed in claim 1, by
- 30 a)
- a1) preparation of an intimate mixture of
one or more lithium compounds and one or
more manganese compounds, where at least
one of these compounds or the sum of all
35 compounds contains sufficient active
oxygen that the number of equivalents of

active oxygen is equal to or greater than the number of lithium atoms,

- 5 a2) heating of the mixture under nitrogen, argon, air, oxygen or an oxygen-containing gas at from 600 to 1000°C and a residence time of from 15 to 120 minutes in a rotary tube furnace,
- 10 a3) grinding of the heated mixture to give a finely divided mixture;
- 15 b) suspension of the finely divided mixture in water with addition of an at least partially water-soluble binder, followed by spray-drying, giving agglomerates;
- 20 c) heating of the dry agglomerates in an oxidizing atmosphere at from 450°C to 900°C and a residence time of from 0.5 to 10 hours.
- 25 11. A process as claimed in claim 10, where the heating in a2) and the grinding in a3) are carried out twice or more.
- 30 12. A process as claimed in claim 10 or 11, where the suspending in water is carried out with addition of polyvinyl alcohol as binder.
- 35 13. A process as claimed in claim 12, where polyvinyl alcohol is added in an amount of from 1 to 2% by weight, based on the total weight of the solids employed.
14. A process as claimed in any of claims 10 to 13, where the heating in an oxidizing atmosphere is carried out in a rotary tube furnace at a

temperature of from 725°C to 900°C and a residence time of from 0.5 to 6 hours.

15. A process as claimed in any of claims 10 to 13,
5 where the heating in an oxidizing atmosphere is carried out in a stationary furnace at a temperature of from 600°C to 750°C and a residence time of greater than 5 hours.
- 10 16. A process as claimed in any of claims 10 to 13 and 14 or 15, where, after the heating in an oxidizing atmosphere, the resultant solid is suspended in water with addition of one or more alkaline lithium compounds, and the suspension is spray-
15 dried at a temperature of from 100°C to 400°C.
17. A process as claimed in claim 16, where the alkaline lithium compound is Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH or a mixture of two or more of these
20 compounds.
18. A process as claimed in any of claims 9 to 17, where the intimate mixing and/or the suspension is carried out with addition of a binder in the
25 presence of a sintering aid with a concentration of from 0.1 to 3%, based on the weight of the solids employed.
19. A process as claimed in claim 18, where the
30 sintering aid is a boron oxide.
20. A process as claimed in claim 19, where the sintering aid is H_3BO_3 .
- 35 21. A thin-film electrode for secondary lithium ion batteries, containing a lithium oxide-containing

lithium intercalation compound as claimed in claim 1 as active material.

- 5 22. A thin-film electrode for secondary lithium ion batteries, containing lithium manganese oxide as claimed in claim 7 as active material.
- 10 23. A thin-film electrode for secondary lithium ion batteries, containing lithium manganese oxide as claimed in claim 8 as active material.
- 15 24. A secondary lithium ion battery containing a lithium oxide-containing lithium intercalation compound as claimed in claim 1 as active material of the positive electrode.
- 20 25. A secondary lithium ion battery containing lithium manganese oxide as claimed in claim 7 as active material of the positive electrode.
26. A secondary lithium ion battery containing lithium manganese oxide as claimed in claim 8 as active material of the positive electrode.

Abstract

The invention relates to improved lithium oxide-containing lithium intercalation compounds having a particular morphology for thin-film electrodes, to a process for their preparation, to electrodes produced therefrom, and to secondary lithium ion batteries containing lithium oxide-containing lithium intercalation compounds as active material of the positive electrode which have high loadability, high energy release and/or high power and are inexpensive to produce.

1/2

Fig. 1

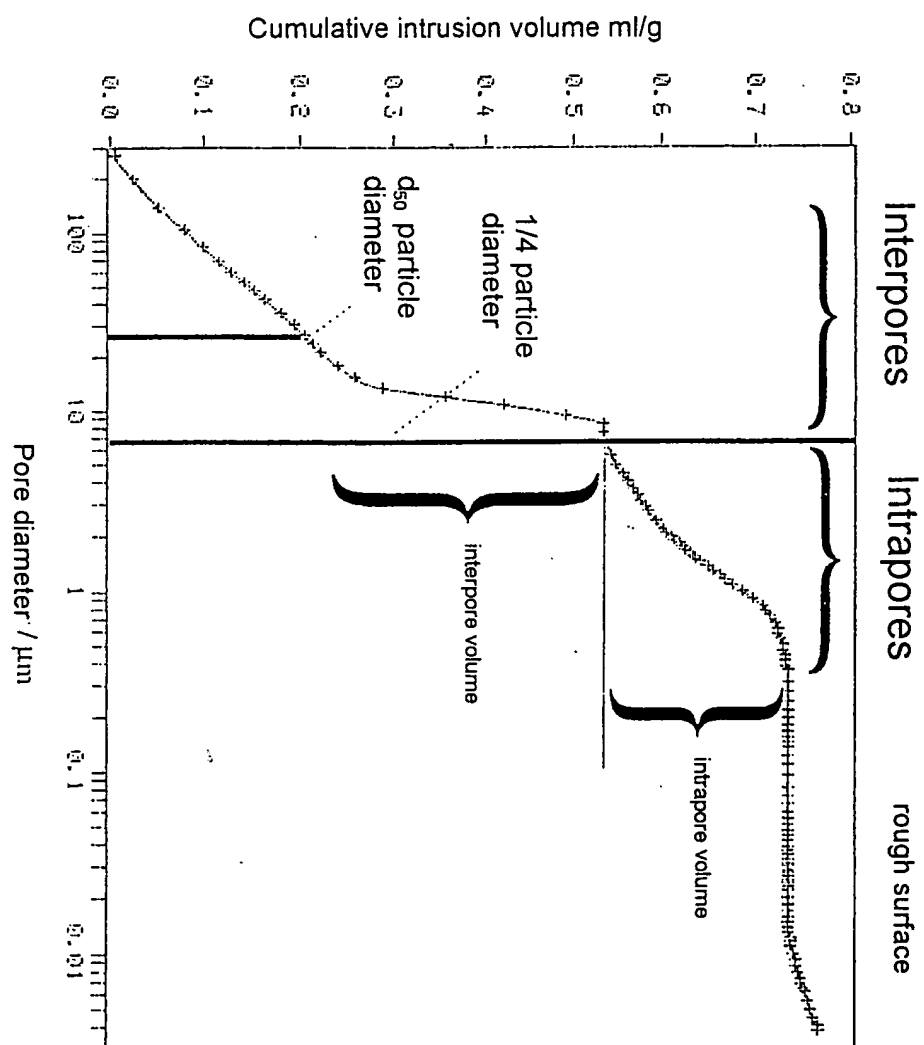
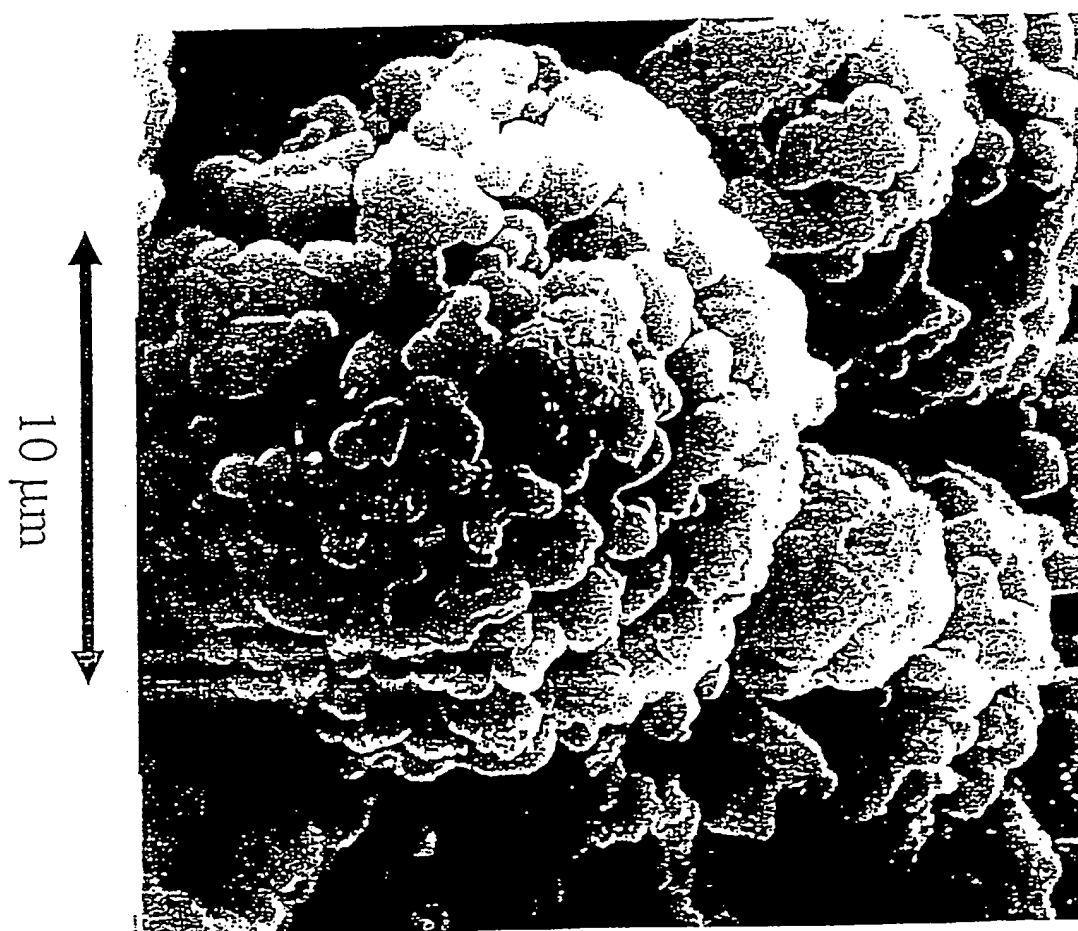


Fig. 2



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



07 7028

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/07368 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: C01G 45/00, H01M 4/02, 4/50

(74) Anwalt: HONEIT, Ute; Emtec Magnetics GmbH.
Patente und Lizenzen/FMI, Kistlerhofstrasse 70, D-81379
München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06768

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2000 (15.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 35 090.6 27. Juli 1999 (27.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): EMTEC MAGNETICS GMBH [DE/DE]; Kaiser-
Wilhelm-Strasse 52, D-67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIL, Günter
[DE/DE]; Dirmsteiner Weg 29, D-67071 Ludwigshafen
(DE). KORMANN, Claudius, [DE/DE]; Frankenstrasse
19, D-67105 Schifferstadt (DE). ADEL, Jörg [DE/DE];
Rheinecke 8, D-67071 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: LITHIUM OXIDE CONTAINING LITHIUM INTERCALATION COMPOUNDS

WO 01/07368 A1 (54) Bezeichnung: LITHIUMOXID ENTHALTENDE LITHIUMINTERKALATIONSVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to improved lithium oxide containing lithium intercalation compounds with a specific morphology for thin-film electrodes. The invention also relates to a method for the production thereof, to electrodes produced according to said method and to secondary lithium ion batteries that include lithium oxide containing lithium intercalation compounds as the active material of the positive electrode. The inventive batteries are high-capacitance, high-energy output and/or high-efficiency batteries that can be produced at low costs.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft verbesserte Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit besonderer Morphologie für Dünnschichtelektroden, ein Verfahren zu deren Herstellung, daraus hergestellte Elektroden sowie sekundäre Lithiumionenbatterien mit Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode, die über eine hohe Belastbarkeit, eine hohe Energieabgabe und/oder hohe Leistung verfügen und preisgünstig herstellbar sind.

Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft verbesserte, Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen für Dünnschichtelektroden, ein Verfahren zu deren Herstellung, daraus hergestellte
5 Elektroden sowie sekundäre Lithiumionenbatterien mit Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode.

Lithiumbatterien können aus einer oder mehreren elektrochemischen Zellen, die elektrochemisch aktive Pigmente enthalten, hergestellt werden. Solche Zellen bestehen typischerweise aus einer Anode (negative Elektrode), einem Separator, einer Kathode
10 (positive Elektrode) und einem Elektrolyt. Batterien mit metallischem Lithium als Anode sind ebenso bekannt wie solche mit Graphit, Koks oder anderen Kohlenstoffpartikeln, die bekanntlich Alkalimetallionen interkalieren können. Weiterhin sind auch Batterien mit anderen Lithiuminterkalationsverbindungen, also Stoffen, die Lithium unter Einwirkung eines elektrischen Potentials ein- und auslagern können, bekannt. Der Elektrolyt besteht
15 typischerweise aus einem Lithiumsalz, welches in einem oder mehreren aprotischen, normalerweise organischen Lösungsmitteln gelöst ist. Als weitere Elektrolyte kommen Festelektrolyte in Betracht, welche aus einer polymeren Matrix, die ein ionisch leitfähiges, aber elektronisch isolierendes Medium enthält, bestehen. Der Ladungsvorgang wird im allgemeinen so definiert, daß beim Laden die Anode (der Minuspol) Lithiumionen
20 aufnimmt, während die Kathode (der Pluspol) als Quelle für Lithiumionen dient. Zellen mit Lithiummetall als Anode sind üblicherweise beim Zusammenbau geladen.

Zellen mit Graphit oder anderen Kohlenstoff enthaltenden Anoden oder einer anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Wirtssubstanz sind beim Zusammenbau üblicherweise ungeladen. Damit sie als Energiespeicher verwendet werden können, müssen
25 sie gegen eine Lithiumionen enthaltende Interkalationsverbindung, vorzugsweise eine Lithiumoxid enthaltende Interkalationsverbindung, geschaltet und geladen werden. Beim Laden wandern die Lithiumionen von der Interkalationsverbindung zum Graphit oder

Kohlenstoff oder einer anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Wirtssubstanz. Danach kann die Zelle wieder entladen werden, wobei das Lithium zurückbewegt wird. Solche wiederaufladbaren Batterien, welche kein metallisches Lithium enthalten, nennt man Lithiumionenbatterien. Beispiele hierfür sind in den US 4 464 447 und US 5 418 090
5 beschrieben.

In den Kathoden werden bevorzugt LiCoO_2 , LiMn_2O_4 und LiNiO_2 als oxidische Materialien eingesetzt. All diese Verbindungen werden auch mit variierten Mengenverhältnissen der Metallionen eingesetzt, um bestimmte Vorteile bei der Ladung oder der Lebensdauer einzustellen. Gelegentlich wird der Sauerstoff ganz oder teilweise durch andere Elemente,
10 z.B. Fluor oder Schwefel ersetzt. Während die Kobaltverbindungen teuer sind, sind die Nickelverbindungen schwierig herzustellen. Demgegenüber sind Manganverbindungen relativ preisgünstig.

Die spezifische Ladung von LiMn_2O_4 beträgt theoretisch 148 Milliamperestunden pro Gramm. Durch Variation des Sauerstoffgehalts oder des Verhältnisses von Lithium zu
15 Mangan kann dieser Wert verändert werden. Nach Meinung vieler Fachleute kann jedoch LiMn_2O_4 nur etwa 110 - 120 Milliamperestunden pro Gramm, entsprechend etwa 0,8 mol Lithium pro Formeleinheit, dauerhaft reversibel zyklisieren. Beim LiNiO_2 und LiCoO_2 können nur etwa 0,5 mol Lithium pro Formeleinheit reversibel zyklisiert werden. Günstiger sieht die Situation bei gemischten Nickeloxiden aus, bei denen ein Teil des
20 Nickels durch Cobalt oder ein anderes Metall, Metalloid oder Übergangsmetall ersetzt ist. Beispielhaft erwähnt sei $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. Die Verwendung der ganzzahligen Koeffizienten 1 für Lithium oder 2 für Sauerstoff dient nur der Vereinfachung der Formelbeschreibung; in der Praxis werden durch beabsichtigte oder unbeabsichtigte Variation der Einsatzstoffmengen auch gebrochene Werte verwendet. Die Erfahrung lehrt, daß die Elemente in
25 weiten, nicht nur geradzahligen Mengenverhältnissen variiert werden können und dadurch für den Einsatz in Kathoden brauchbare Interkalationsverbindungen erhalten werden. Wesentlich ist, daß die Verbindungen Lithiumionen und genügend zum elektrischen Ladungswechsel fähige Elemente enthalten.

Inzwischen sind viele Verfahren zur Herstellung von Interkalationsverbindungen zur Verwendung in Kathoden beschrieben worden. So wurde die Herstellung von LiNiO_2 durch Hochtemperatursynthese bereits in J. Amer. Chem. Soc. 76, 1499 (1954) beschrieben. In der US 4 302 518 wird die Synthese von $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ durch Temperung einer
5 Mischung von Lithiumcarbonat und Cobaltcarbonat bei 900 °C in Luft, gefolgt von 2 weiteren Bränden, dargestellt. Dort wird ebenso die Synthese von $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}$ durch Temperung von $\text{LiOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und Nickelpulver unter Sauerstoff bei 750 °C mit nachfolgenden Mahlungen und weiteren Bränden beschrieben. Die US 4 507 371 lehrt, daß die Synthese von Lithiuminterkalationsverbindungen mit dem kubischen Ionengitter $(\text{B}_2)\text{X}_4^{n-}$ durch
10 unterschiedliche Reaktionen gelingt: Festkörperreaktionen aus den pulverförmigen Elementen oder ihren Verbindungen bei hohen Temperaturen, Ionenaustauschmethoden oder chemische oder elektrochemische Titrationstechniken. In der US 4 980 080 ist ein Verfahren zur Herstellung von $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ beschrieben, welches die folgenden Schritte umfaßt: 1) Herstellung einer Mischung von Pulvern, 2) Erhitzen der Mischung in Luft bei
15 600 - 800 °C 3) optional: Homogenisieren der Brennware und Wiederholung des Pulverbrandes.

Ein naßchemisches Verfahren zur Herstellung eines Lithiummanganoxid-Spinells ist in der DE 19 515 629 beschrieben. Hier wird eine Lithiumverbindung und ein Mangansalz in disperser Phase umgesetzt und getrocknet, worauf der Trockenrückstand einer Abfolge von
20 Mahlungen und Temperungen unterworfen wird. Ein weiteres naßchemisches Syntheseverfahren ist in der US 5 742 070 beschrieben. Es beruht im wesentlichen auf der Herstellung von Lösungen von Lithium, Übergangsmetall und organischen Säuren und Alkoholen, welche anschließend getrocknet, gemahlen und gebrannt werden.

Die PCT-Anmeldung WO 97/37935 beansprucht ein trockenes Herstellverfahren, wobei
25 Mischungen von Manganoxiden und Lithiumverbindungen mit jeweils kontrollierter Partikelgrößenverteilung bei ausgewählten Temperaturen mehrfach gebrannt werden. In der PCT-Anmeldung WO 98/02931 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganinterkalationsoxiden beschrieben, welches aus der Reaktion von LiOH ,

MnO₂ und mindestens einem polyfunktionellen Alkohol besteht, der eine Temperaturbehandlung folgt.

Während die bekannten Herstellverfahren zu gewissen Verbesserungen der Eigenschaften von Lithiuminterkalationsoxiden führten, so befriedigen sie doch nicht die hohen Anforderungen, die die Anwendung solcher Substanzen in Elektroden, insbesondere Kathoden von Lithiumionenbatterien stellen. Insbesondere ist es bisher nicht gelungen, Lithiuminterkalationsverbindungen herzustellen, welche bei ihrer Anwendung sowohl hohe spezifische Ladungen aufweisen als auch eine hohe Belastbarkeit der damit erzeugten Batterien erzielen. Ein weiterer Nachteil des Standes der Technik liegt darin, daß viele
10 hochspezialisierte Verfahren zur Herstellung von Lithiuminterkalationsverbindungen existieren, die Variationen in der Zusammensetzung und gleichzeitig in der Morphologie sowie der Kristallstruktur der erzeugten Verbindungen nicht zulassen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Lithiuminterkalationsverbindungen mit hoher spezifischer Ladung bereitzustellen, welche je nach Verwendungszweck eine hohe Leistungsdichte oder eine hohe Energiedichte in damit hergestellten Batterien liefern können und eine hohe Belastbarkeit dieser Batterien gewährleisten. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Lithiuminterkalationsverbindungen zur Verfügung zu stellen, mit dem eine gezielte Beeinflussung hinsichtlich einer hohen Leistungsdichte oder hohen Energiedichte der daraus gefertigten
20 Batterien möglich ist und welches auf eine unterschiedliche elementare Zusammensetzung der Lithiuminterkalationsverbindungen und auf verschiedene Morphologien anwendbar ist. Außerdem bestand eine Aufgabe darin, Elektroden bereitzustellen, die beim Einsatz in Batterien eine hohe Belastbarkeit, hohe spezifische Ladung sowie hohe Leistungsdichte oder hohe Energiedichte dieser Batterien erzielen. Eine zusätzliche Aufgabe bestand darin,
25 sekundäre Lithiumionenbatterien bereitzustellen, die über eine hohe Belastbarkeit, hohe Energieabgabe und/oder hohe Leistung verfügen und preisgünstig für verschiedene Kristallstrukturen herstellbar sind.

Es wurde überraschend gefunden, daß die spezifische Ladung von Lithiuminterkalations-

verbindungen hoch ist und die Belastbarkeit von daraus hergestellten Batterien verbessert werden kann, wenn Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit besonderer Morphologie, nämlich in Form von Agglomeraten eingesetzt werden, wobei die Agglomerate eine gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 0,1 bis 3 m²/g, eine am d₅₀-Wert bestimmte Agglomeratgröße von größer als 6 µm, einen am d₉₀-Wert bestimmten Durchmesser von 100 µm oder kleiner und Intraporen mit einer Größe von 0,3 µm bis d₅₀/4 besitzen, sowie ein Intraporenvolumen von mindestens 0,08 ml/g aufweisen.

10 Dabei soll unter dem Begriff Morphologie das Zusammenwirken der Partikeleigenschaften Porosität (Porenvolumen), Teilchen- oder Agglomeratgröße (Durchmesser) und spezifische Oberfläche verstanden werden. Als Agglomerate werden Gebilde bezeichnet, die aus mehreren kleinen, mit einer gewissen Festigkeit verbundenen Teilchen zusammengesetzt sind und bei denen ein Durchmesser, eine spezifische Oberfläche und Poren feststellbar sind.

15 Des weiteren wurde gefunden, daß sich derartige Lithiuminterkalationsverbindungen mit einem Verfahren herstellen lassen, welches umfaßt:

- a) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Übergangsmetallverbindungen und darauf folgendes Tempern und Mahlen, wobei eine feinteilige Mischung erhalten wird;
- 20 b) Suspendieren des feinteiligen Gemisches in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen polymeren Bindemittels und nachfolgendes Sprühtrocknen, wobei Agglomerate erhalten werden; und
- c) Tempern der trockenen Agglomerate in oxidierender Atmosphäre bei 450 °C bis 900 °C.

25 Auch wurde gefunden, daß Dünnschichtelektroden, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lithiuminterkalationsverbindungen mit der erfindungsgemäßen Morphologie enthalten, in Batterien eine hohe spezifische Ladung, eine hohe Belastbarkeit

und je nach gewünschtem Einsatzzweck eine hohe Leistungsdichte oder eine hohe Energiedichte erzielen.

Solche Dünnschichtelektroden werden nach dem folgenden, an sich bekannten, allgemeinen
5 Verfahren hergestellt:

In einem mit der erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindung, Graphit und
Leitruß gefüllten Gefäß werden die Pigmente gut vermischt. Anschließend wird dem
Pigmentgemisch eine Lösung aus einem allgemein gebräuchlichen Elektrodenbindemittel
und einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in geeigneter Menge zugegeben und
10 innig mit den Pigmenten vermischt. Die so erhaltene Suspension wird auf eine dünne
Aluminiumfolie aufgerakelt oder -gegossen. Anschließend wird das Lösungsmittel bei
erhöhter Temperatur entfernt. Die beschichtete Folie wird zwischen Stahlwalzen verpreßt
und im Vakuum wasserfrei getrocknet. Die so hergestellten beschichteten Formkörper sind
als Dünnschichtelektroden zur Herstellung von sekundären Lithiumionenbatterien einsetzbar.

15 Es wurde weiterhin gefunden, daß sekundäre Lithiumionenbatterien, welche die
erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven
Elektrode enthalten, eine hohe Belastbarkeit bei gleichzeitig hoher Energiefreisetzung oder
hoher Leistung aufweisen und gleichzeitig kostengünstig herstellbar sind.

Solche sekundären Lithiumionenbatterien werden in an sich bekannter Weise hergestellt
20 und bestehen im wesentlichen aus einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode,
einem Separator und einem Elektrolyten in einem Gehäuse. Für die erfindungsgemäßen
sekundären Lithiumionenbatterien werden die erfindungsgemäßen Lithiuminterkalations-
verbindungen als aktives Material mit einem geeigneten, an sich bekannten Bindemittel in
der positiven Elektrode verwendet, während als aktives Material für die negative Elektrode
25 Graphit oder Kohlenstoff oder eine andere zur Aufnahme von Lithiumionen fähige Wirts-
substanz mit einem geeigneten, an sich bekannten Bindemittel eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen zeichnen sich durch besonders gute Verarbeitungs- und elektrische Eigenschaften aus und gestatten die Verbindung von normalerweise widersprüchlichen Eigenschaften, zum Beispiel die Kombination einer hohen spezifischen Oberfläche mit einem gleichzeitig hohen d_{50} -Wert.

5

Die gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche der erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen liegt im Bereich von $0,1-3 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt von $0,3-1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und ganz bevorzugt von $0,5-1,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Agglomerat- oder Teilchengröße, gemessen am d_{50} -Wert, ist größer als $6 \text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt größer als $10 \text{ }\mu\text{m}$. Der Durchmesser der Agglomerate, gemessen am d_{90} -Wert, ist zweckmäßigerweise nicht größer als $d_{90} = 100 \text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt kleiner als $d_{90} = 50 \text{ }\mu\text{m}$, ganz bevorzugt kleiner als $40 \text{ }\mu\text{m}$. Die Teilchen weisen eine Agglomeratstruktur auf, welche innere Poren (Intraporen) und äußere Poren (Interporen) besitzt. Als Intraporen sollen hier die Poren im Inneren von zusammenhängenden Agglomeraten bezeichnet werden, während mit Interporen die Poren bezeichnet werden, die abhängig von der Agglomeratgröße und -form, der Teilchengrößenverteilung und der daraus resultierenden Packungsdichte zwischen den einzelnen Agglomeraten auftreten.

15

Die Größe der Intraporen d_{intra} hängt von der Agglomeratgröße d_{50} ab. Intraporen sind stets gleichgroß oder kleiner als ein Viertel der Agglomeratgröße d_{50} und sind gleichgroß oder größer als die Oberflächenrauigkeit der Teilchen oder Agglomerate von $0,3 \text{ }\mu\text{m}$. Damit ergibt sich für den Größenbereich der Intraporen folgender Zusammenhang:

20

$$\text{Größe der Intraporen: } 0,3 \text{ }\mu\text{m} \leq d_{\text{intra}} \leq d_{50}/4$$

Das Intraporenvolumen ist das kumulative Intrusionsvolumen im Größenbereich der Intraporen. Die erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen haben ein Intraporenvolumen von mindestens $0,08 \text{ ml/g}$. Die Größe der Intraporen und das Intraporenvolumen bestimmen die Leistungsfähigkeit und den bevorzugten Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Lithiuminterkalationsverbindungen in sekundären Lithiumionenbatterien. So eignen sich diese Lithiuminterkalationsverbindungen umso besser zur Herstellung von Batterien,

30

bei denen eine hohe Anfangsleistung und schnelle Energiefreisetzung, das heißt eine hohe Pulsbelastbarkeit, gewünscht ist, je größer die Intraporen und das Intraporenvolumen sind. Ist dagegen eine hohe Energieerzeugung gewünscht, werden für Intraporengröße und Intraporenvolumen kleinere Werte gewählt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen in Agglomeratform besteht mindestens aus drei Schritten:

- I. Herstellung einer partikulären Vorläuferverbindung durch inniges Mischen, Tempern und Mahlen der Ausgangsstoffe,
- 10 II. Herstellung einer Suspension dieser partikulären Vorläuferverbindung in Wasser unter Zusatz eines polymeren Bindemittels, gefolgt von deren Sprühtrocknung, wobei Agglomerate erhalten werden, und
- III. einem Temperschritt, bei dem die erfindungsgemäße poröse Lithiuminterkalationsverbindung erhalten wird.

- 15 Nachfolgend wird stellvertretend für verschiedene Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen die Synthese eines Lithiummanganinterkalationsoxids mit der erfindungsgemäßen Morphologie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben:

- 1.1. Inniges Mischen der Einsatzstoffe Li_2CO_3 und Manganoxid Mn_3O_4 . Als Einsatzstoffe für die Herstellung eines Lithiummanganinterkalationsoxids sind auch verschiedene andere bekannte Mangan- und Lithiumverbindungen geeignet, z.B. Li_2O_2 , Mn_2O_3 , MnO_2 oder Mischungen aus Lithiumoxiden oder Manganoxiden, solange das Gemisch genügend aktiven Sauerstoff enthält. Als Manganverbindung ist Mn_3O_4 und als Lithiumverbindung Li_2CO_3 bevorzugt. Der aktive Sauerstoff fördert die Verbindung von Lithium mit Mangan beim Brennen. Die Menge (Anzahl Äquivalente) an aktivem Sauerstoff muß mindestens so groß sein wie die Anzahl der Lithiumatome. Aktiver Sauerstoff kann durch die Manganverbindung

25

5 eingebracht werden, sofern die Manganwertigkeit größer als 2 ist. Jede Mn-Wertigkeit größer als 2 liefert ein Äquivalent aktiven Sauerstoff, jede Mn-Wertigkeit größer als 3 liefert zwei Äquivalente aktiven Sauerstoff, usw. Aktiver Sauerstoff kann auch durch die Lithiumverbindung eingebracht werden, wobei jede formale Li-Wertigkeit größer als 1 (z.B. Li_2O_2) ein Äquivalent aktiven Sauerstoff liefert.

Der Mischvorgang dauert im allgemeinen zwischen 10 und 60 Minuten, bevorzugt jedoch 15 bis 45 Minuten. Als Mischer sind dabei alle gebräuchlichen Mischertypen einsetzbar, bevorzugt Mischer mit eingebauten Mahlwerkzeugen.

10 1.2. Temperung der Mischung, zweckmäßigerweise in einem Drehrohrföfen, unter N_2 , Argon, Luft, Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltendem Gas bei 600-1000 °C mit einer Verweilzeit von 15-120 Minuten. Die Temperung findet bevorzugt unter Stickstoff mit einer Temperatur von 700 bis 900 °C und einer Verweilzeit von 30 - 90 Minuten statt.

15 1.3. Mahlung der getemperten Mischung, bis ein feinteiliges Gemisch erhalten wird. Als geeignete Mühlen seien hier beispielsweise Stiftmühlen, Pralltellermühlen, Universalmühlen, Strahlmühlen o. ä., gegebenenfalls mit Sichtung, genannt. Es können auch mehrere Mahlprozesse hintereinander in gleichen oder verschiedenen Mühlen ausgeführt werden.

20 Die Mahlung erfolgt solange, bis die Korngrößen der erhaltenen Partikel d_{90} -Werte von kleiner als 30 µm erreicht haben.

1.4. optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: erneute Temperung wie in Punkt 1.2, wobei die Temperatur gleich oder höher sein kann als in Punkt 1.2, jedoch nicht höher als 1000 °C und bevorzugt nicht höher als 900 °C ist. Die Verweilzeit liegt ebenfalls bei 15 -120 Minuten.

25 1.5. optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: erneute Mahlung wie in Punkt 1.3., wobei eine gleiche oder eine andere Mühle als bei 1.3 gewählt werden kann und gleiche oder von 1.3 verschiedene Korngrößen und Korngrößenverteilungen erzielt werden.

- 2.1. Herstellung einer Suspension der mit den Arbeitsschritten 1.1 bis 1.3 oder 1.1 bis 1.5 erzeugten partikulären Vorläuferverbindung in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen, polymeren Bindemittels (wobei unter polymer mindestens ein Vielfaches, also mindestens Dreifaches eines oder mehrerer Monomeren verstanden werden soll).

Als polymere Bindemittel sind Wasserstoffbrücken bildende Polymere wie Zellulose, Stärke, Gelatine, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetate in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Feststoffe, geeignet. Wird weniger Bindemittel eingesetzt, reicht dessen bindende Wirkung in der Regel nicht aus, um in den weiteren Arbeitsschritten die gewünschte Agglomeratbildung in ausreichendem Umfang zu gewährleisten. Eine über den angegebenen Bereich erhöhte Menge an polymerem Bindemittel steigert die bindende Wirkung bei erheblichem Kostenanstieg kaum, kann jedoch bei den im weiteren Verfahren vorherrschenden hohen Temperaturen zur spontanen Verbrennung der Produkte führen.

Bevorzugt wird Polyvinylalkohol in einer Menge von 1 bis 2 Gew.% als polymeres Bindemittel zugesetzt.

Die Herstellung der Suspension kann nach allgemein bekannten Verfahren unter Verwendung bekannter Apparaturen, z. B. Kessel oder Rührwerke, erfolgen.

- 2.2. Trocknung der Suspension unter Bildung von Agglomeraten der partikulären Vorläuferverbindung. Die Trocknung wird dabei als Sprühtrocknung mittels dafür als geeignet bekannter Verfahren und Apparaturen ausgeführt. Dabei ist es bevorzugt, wenn der Sprühtrockner mit einer Zweistoffdüse oder einer Zerstäuberscheibe mit hoher Geschwindigkeit betrieben wird. Die Trocknung erfolgt bei einer Abgastemperatur von 100 bis 150 °C, bevorzugt von 105 bis 120 °C. Die Restfeuchte der erhaltenen getrockneten Agglomerate sollte 5% nicht überschreiten. Die Agglomerate sollten anschließend nicht mehr angefeuchtet oder gemahlen werden.

3. Temperung der trockenen Agglomerate unter einer oxidierenden Atmosphäre bei 450-900 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.

Bei diesem Schritt wird das Bindemittel im allgemeinen rückstandslos abgebrannt. Die Temperung kann dabei in einem Drehrohrofen bevorzugt bei 725°C bis 900°C und - falls der Ofen mit mehreren Heizzonen ausgestattet ist - einer in der letzten Heizzone abgesenkten Temperatur von 450-750 °C ausgeführt werden. Die Verweilzeit beträgt bevorzugt 0,5-6 Stunden. Die oxidierende Atmosphäre wird bevorzugt mit Sauerstoff erzeugt.

Die Temperung kann ebenso in einem stationären Ofen unter einer oxidierenden Atmosphäre bei einer bevorzugten Temperatur von 600°C bis 750 °C mit einer Verweilzeit von bevorzugt mehr als 5 Stunden erfolgen. Auch hier wird die oxidierende Atmosphäre bevorzugt mit Sauerstoff erzeugt.

4. Optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: Suspendieren der Lithiummanganoxidinterkalationsverbindung unter Zusatz eines oder mehrerer alkalischer Lithiumsalze in Wasser und anschließendes Sprühtrocknen bei Temperaturen von 100°C bis 400 °C. Geeignete alkalische Lithiumsalze sind z.B. Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH oder Gemische aus zwei oder mehreren davon. Bevorzugt wird Li_2CO_3 eingesetzt. Der Sprühtrocknung kann sich eine Nachtrocknung bei Temperaturen von 100 bis 300 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, bevorzugt in Luft, anschließen.

Zur Erleichterung der Sinterung kann in den Arbeitsschritten 1.1 bis 2.2 ein Sinterhilfsmittel in einer Konzentration von 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt, hinzugefügt werden. Die Zugabe des Sinterhilfsmittels erfolgt dabei vorzugsweise bei der Herstellung der Mischung, Schritt 1.1, aber auch bei der Herstellung der Suspension, Schritt 2.1. Als Sinterhilfsmittel wird vorzugsweise ein Boroxid, und besonders bevorzugt H_3BO_3 , eingesetzt.

Es ist auch möglich, die Agglomerate im Arbeitsschritt 3 zunächst unter nicht oxidierenden Bedingungen zu tempern. Diesem Schritt muß jedoch notwendigerweise eine Temperung unter einer oxidierenden Atmosphäre wie im Schritt 3 beschrieben folgen. Diese Verfahrensweise erhöht Dauer und Kosten des Herstellungsverfahrens stark und ist daher nicht
5 bevorzugt.

Dünnschichtelektroden, welche die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten agglomerierten Lithiumoxidverbindungen enthalten, können wie folgt hergestellt werden:

In einen mit Stahlkugeln gefüllten Metallzylinder werden die erfindungsgemäße
10 Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindung, Graphit und Leitrührer eingeworfen. Der Zylinder wird verschlossen und auf einem Rollbrett gerollt, wobei die Pigmente gut vermischt werden. Anschließend wird dem Pigmentgemisch eine Lösung aus einem allgemein gebräuchlichen Elektrodenbindemittel, beispielsweise einem fluorhaltigen Polymeren mit einem Fluorgehalt von größer als 50 Gew.%, und einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in geeigneter Menge zugegeben und der Zylinder
15 wiederum auf dem Rollbrett gerollt, bis eine maximale Teilchengröße im Bereich von 10 bis 90 µm unterschritten wird. Die so erhaltene Suspension wird auf eine dünne Aluminiumfolie aufgegossen und eine Naßschichtdicke von 150 bis 600 µm mittels eines Rakels mit einstellbarer Spaltgröße eingestellt. Anschließend wird das Lösungsmittel
20 entfernt und die Folie bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 150 °C getempert. Zur Einstellung einer niedrigeren Porosität wird die beschichtete Folie unter Druck zwischen Stahlwalzen verpreßt. Anschließend wird die Folie in geeignet große Teile zerlegt und diese im Vakuum wasserfrei getrocknet.

25 Zur Herstellung einer sekundären Lithiumionenbatterie wird eine nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Dünnschichtelektrode als Kathode verwendet. Als Anode wird eine Lithiumelektrode oder eine Dünnschichtelektrode eingesetzt, welche aus Graphit, Kohlenstoff oder einem anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Material und einem geeigneten Bindemittel besteht. Diese Elektroden werden zusammen
30 mit einem Separator und einem Elektrolyten sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen

in einem Gehäuse zu einer Sekundärbatterie zusammengesetzt und geladen. Derart hergestellte sekundäre Lithiumionenbatterien weisen hervorragende Gebrauchseigenschaften auf.

5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lithiumoxidinterkalationsverbindungen weisen die in Anspruch 1 beschriebene Morphologie auf und lassen sich vorteilhaft zur Herstellung von Dünnschichtelektroden verwenden. Die erfindungsgemäßen Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen beeinflussen die Gebrauchseigenschaften von sekundären Lithiumionenbatterien, die solche als aktives Material der
10 positiven Elektrode enthalten, in großem Maße positiv. So ist es zum Beispiel möglich, durch Einstellung des Intraporenvolumens auf die erforderlichen Werte die vorzugsweise Eignung der Interkalationsverbindungen für Zellen mit hoher Leistung oder hoher Energiefreisetzung im voraus zu bestimmen, wobei sowohl eine hohe spezifische Ladung wie auch eine hohe Belastbarkeit der Zellen gewährleistet werden kann.

15

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die erhaltenen Lithiuminterkalationsverbindungen unabhängig von der Art der außer Lithium und Sauerstoff noch vorhandenen anderen Elemente, z. B. Cobalt und/oder Nickel, und unabhängig von ihrer Kristallstruktur (Spinell oder Schichtstruktur) mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der erfindungsgemäßen Morphologie hergestellt werden können und die damit verbundenen Vorteile
20 aufweisen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Figuren 1 und 2 sowie mehrerer Beispiele genauer beschrieben werden, ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

25

Fig. 1 zeigt die Beziehung zwischen dem Porendurchmesser und dem kumulativen Porenintrusionsvolumen für einen Li/ Mn-Spinell a gemäß Beispiel 1

Fig. 2 zeigt die elektronenmikroskopisch vergrößerte Aufnahme eines Li/ Mn-Spinells b gemäß Beispiel 2

30

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1: Herstellung eines Li/Mn-Spinells a

5 1.1. Mischen

In einem Trommelmischer mit 3 Messerköpfen (2 m³ Inhalt, Firma Lödige) wurden 712 kg Manganoxid (Mn₂O₄ der Firma Fermac, Ludwigshafen, nach Mahlung in einer Stiftmühle 250 Z der Firma Alpine) und 184,5 kg Lithiumcarbonat (kleiner 40 µm gemahlene Ware der Firma Chemetall, Frankfurt) in 30 Minuten gemischt. An der Mischung wurden
10 folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,7 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: 12 m²/g.

1.2. und 1.3. Temperung unter N₂ und Mahlung

15

Die Mischung aus 1.1 wurde in einem gasbeheizten Drehrohrföfen (Firma Elino, 3,2 m Länge der Heizzone, 300 mm Durchmesser) getempert. Die Brenntemperatur betrug 750±10 °C. Durch das Rohr wurden 11 m³ Stickstoff pro Stunde im Gleichstrom geleitet. Die Ofenatmosphäre wurde durch eine Taktschleuse am Rohrende gegen die Umgebungs-
20 luft geschützt, so daß der Sauerstoffgehalt im Drehrohr unter 1% sank. Die Mischung wurde mit ca. 30-40 kg/h in das Rohr dosiert. Das Rohr drehte sich mit 2 Umdrehungen pro Minute. Die Neigung des Rohres lag bei 0,5 Grad, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde betrug. Ein Vorlauf von wenigen Kilogramm Produkt wurde verworfen. Anschließend wurden 500 kg Brennware gesammelt. Das Produkt wurde
25 in einer Stiftmühle (250 Z Firma Alpine) gemahlen. Es wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 1,0 g/ml, spezifische Oberfläche: 3 m²/g.

1.4. und 1.5. Temperung unter N₂ und Mahlung

Die gemahlene Brennware aus 1.3 wurde in dem gasbeheizten Drehrohrföfen (siehe oben) erneut getempert. Die Brenntemperatur betrug 825°C. Durch das Rohr wurden $10 \pm 1 \text{ m}^3/\text{h}$ Stickstoff im Gleichstrom durchgeleitet. Die Ofenatmosphäre wurde durch eine Takt-schleuse am Rohrende gegen die Umgebungsluft geschützt, so daß der Sauerstoffgehalt im
5 Drehrohr unter 1% lag. Die Mischung wurde mit ca. 25 kg/h in das Rohr dosiert. Das Rohr drehte sich mit 2 Umdrehungen pro Minute. Die Neigung des Rohres lag bei 0,5 Grad, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde betrug. Ein Vorlauf von wenigen Kilogramm Produkt wurde verworfen. Anschließend wurden 169,5 kg Brennware gesammelt. Das Produkt wurde in einer Stifmühle (250 Z Firma Alpine) gemahlen. Es
10 wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 1,4 g/ml, spezifische Oberfläche: $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.5.1 Wiederholung der Mahlung

15 Da das Produkt aus 1.5 noch geringfügig kratzende Anteile enthielt, wurde die Mahlung einer Teilmenge von 54 kg in einer Mühle mit Sichterrad (Typ ZPS 50, Firma Alpine) wiederholt. Die Mühlenrotordrehzahl lag bei 15000 U.p.M., das Sichterrad drehte sich mit 4000 U.p.M. Es wurden folgende Meßwerte der sichtergemahlenden Ware erhalten: Schüttdichte: 1,0 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$,
20 Teilchengrößenverteilung: $d_{10} = 1,0 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{50} = 3,0 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{90} = 14 \text{ }\mu\text{m}$.

2.1 und 2.2. Herstellung und Trocknung der Suspension

Es wurde eine Suspension von 2 kg der sichtergemahlenden Ware aus 1.5.1, 4 Liter Wasser
25 und eine Lösung von 20 g Polyvinylalkohol (Mowiol 5-88, Firma Hoechst) in 2 Liter Wasser (welche zweckmäßigerweise zuvor in der Siedehitze hergestellt wird) in einem Becherglas gerührt und in einem Sprühtrockner (Firma Niro, Typ Minor) unter Verwendung eines Zerstäuberrades in ca. 1,5 Stunden getrocknet. Der Zerstäubergasdruck betrug ca. 4,8 bar. Die Heizgastemperatur betrug $350 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, die Abgastemperatur lag bei
30 $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei dieser Synthese wurden 1,45 kg Pigment im Sammelgefäß unter dem

Zyklon isoliert. Es wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 1,1 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: 1,5 m²/g.

3. Temperung unter einer oxidierenden Atmosphäre

5

Das sprühgetrocknete Pulver aus 2.2 wurde in einem elektrisch beheizten Drehrohrföfen getempert. Das Pulver wurde mit ca. 0,1 kg/h in das Rohr dosiert. Die maximale Brenntemperatur betrug 775°C (Länge der Heizzone 78 cm). Durch das Rohr (Durchmesser 5 cm) wurden 50 l/h Sauerstoff im Gleichstrom geleitet. Das Rohr drehte sich mit 1/2 Umdrehung pro Minute, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde erreichte. Die Neigung des Rohres lag bei 5 Grad. Eine kleine Teilmenge (Vorlauf) wurde verworfen. Anschließend wurden 1,4 kg Brennware gesammelt. Es wurden folgende Meßwerte erhalten:

15 Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 1,1 g/ml, spezifische Oberfläche: 0,7 m²/g, pH: 8,9, Teilchengrößenverteilung: d₁₀ = 10 µm, d₅₀ = 27 µm, d₉₀ = 44 µm.

Die Porengrößenverteilung in der entstandenen Lithiummanganspinellinterkalationsverbindung wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode bestimmt. Deutlich waren Poren der Größe von etwa 1 µm erkennbar. Das inkrementelle Intrusionsvolumen bei 1 µm Porengröße erreichte ein lokales Maximum von 0,01 ml/g. Weiterhin wurden Poren (Interporen) von 10 µm Größe beobachtet, was daran erkennbar war, daß das inkrementelle Intrusionsvolumen bei 10 µm Porengröße ein lokales Maximum von 0,07 ml/g erreichte. Das Intraporenvolumen, also das kumulative Intrusionsvolumen im Größenbereich der Intraporen von 0,3 bis 6,8 µm dieses Spinells betrug 0,20 ml/g. Die Beziehung von kumulativem Intrusionsvolumen und Porendurchmesser ist in Figur 1 dargestellt.

25

Anschließend wurden die Pulverladungsdaten bestimmt. Es wurde ein Wert von 109 Ah/kg Pulver bei der 5. Entladung (Lithium-Einlagerung) gefunden.

Beispiel 2: Herstellung eines Li/Mn-Spinells b

Die Schritte 1.1 bis 1.5.1 aus Beispiel 1 wurden wiederholt.

5 2.1. und 2.2. Herstellung und Trocknung der Suspension

Es wurde eine Suspension von 4 kg der sichtermahlenen Ware aus 1.5.1, 3 Liter Wasser und eine Lösung von 60 g Polyvinylalkohol (Mowiol 5-88, Firma Hoechst) in 2 Liter Wasser (welche zweckmäßigerweise zuvor in der Siedehitze hergestellt wird) in einem
10 Becherglas gerührt und in einem Sprühtrockner (Firma Niro, Typ Minor) unter Verwendung einer Zweistoffdüse in ca. 3 Stunden getrocknet. Die Heizgastemperatur betrug 240 ± 20 °C, die Abgastemperatur lag bei 105 ± 3 °C. Der Zerstäubergasdruck betrug ca. 1,8 bar.

15 3. Temperung unter einer oxidierenden Atmosphäre

Das sprühgetrocknete Pulver aus 2.2 wurde in einem elektrisch beheizten Drehrohrföfen getempert. Das Pulver wurde mit ca. 4,5 kg/h in das Rohr dosiert. Die Brenntemperatur betrug 775°C (Länge der Heizzone 140 cm). Durch das Rohr (Durchmesser 25 cm) wurden
20 $1,5 \text{ m}^3$ pro Stunde Sauerstoff im Gleichstrom geleitet. Das Rohr drehte sich mit $4/3$ Umdrehungen pro Minute und wurde jede Viertel-Umdrehung eine Minute lang angehalten, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 4 Stunden erreichte. Die Neigung des Rohres lag bei 0,25 Grad. Eine kleine Teilmenge (Vorlauf) wurde verworfen. Anschließend wurden 6,9 kg Brennware gesammelt. Es wurden folgende
25 Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 1,0 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$, pH: 8,1, Teilchengrößenverteilung: $d_{10} = 6 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{50} = 15 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{90} = 28 \text{ }\mu\text{m}$.
Anschließend wurden die Pulverladungsdaten bestimmt. Es wurde ein Wert von 115 Ah/kg für die 5. Entladung des Pulvers ermittelt.

4. Suspendieren und Sprühtrocknen mit Li_2CO_3

Es wurde eine Suspension von 2,95 kg der Brennware aus 3., 2,95 Liter Wasser und 29,5 g Lithiumcarbonat mit einem Turrax-Dispergieraggregat in einem Becherglas gerührt und in
5 einem Sprühtrockner (Firma Niro, Typ Minor) unter Verwendung einer Zweistoffdüse in 1 Stunde getrocknet. Die Heizgastemperatur betrug 350 ± 10 °C, die Abgastemperatur lag bei 108 ± 4 °C. Der Zerstäubergasdruck betrug 2,2 bar. Es wurden 2,2 kg Li/Mn-Spinell mit Li_2CO_3 -Schicht erhalten. Die Teilchengrößenverteilung war folgendermaßen: $d_{10} = 5$ µm, $d_{50} = 12$ µm, $d_{90} = 24$ µm, spezifische Oberfläche: $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Zuletzt wurde das Pulver 1
10 Stunde in einem Trockenschrank bei 300 °C an Luft getrocknet.

Auf einer elektronenmikroskopisch vergrößerten Aufnahme (siehe Figur 2) waren zusammenhängende, kugelförmige, poröse Agglomerate von etwa 10-20 µm Durchmesser zu erkennen. Die Agglomerate erschienen zusammengesetzt aus an Kanten teilweise
15 versinterten Primärteilchen von 1-3 µm Durchmesser. Im Inneren der kugelförmigen Aggregate waren Poren (Intraporen) von etwa 1 µm Größe gut erkennbar.

Die Porengrößenverteilung wurde außerdem mit der Quecksilberporosimetriemethode bestimmt. Deutlich war eine Häufung von Poren der Größe $1,0 \pm 0,5$ µm erkennbar; das
20 inkrementelle Intrusionsvolumen erreichte bei 1 µm Porengröße ein lokales Maximum von

0,01 ml/g. Weiterhin wurden Poren (Interporen) von $4,5 \pm 1,5$ µm Größe beobachtet, was daran zu erkennen war, daß das inkrementelle Intrusionsvolumen bei 5 µm Porengröße ein
lokales Maximum von 0,048 ml/g erreichte. Das kumulative Intrusionsvolumen im Bereich
25 von 0,3 bis 3 µm (Intraporenvolumen) betrug 0,14 ml/g.

Bei der Bestimmung der Pulverladungsdaten wurde ein Wert von 107 Ah/kg bei der 5. Entladung gefunden.

Die elektronenmikroskopisch vergrößerte Aufnahme eines auf diese Weise hergestellten
30 Li/Mn Spinells zeigt Figur 2.

Beispiel 3: Herstellung einer pigmentbeschichteten Dünnschichtelektrode 1

In einen Metallzylinder von 6 Liter Volumen, welcher mit 3100 g Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 4 bis 6 mm gefüllt war, wurden folgende Pigmente eingewogen: 1223 g
5 Lithiummanganoxid (Li/Mn-Spinell) gemäß Beispiel 1 mit einer spezifischen Oberfläche von 0,7 m²/g, 72 g Leitruss mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 40 bis 400 m²/g und 72 g Graphit. Der Metallzylinder wurde verschlossen und die Pigmente durch Rollen auf dem Rollbrett gut durchmischt. Anschließend wurden 81 g eines Copolymeren aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen in einem Lösungsmittelgemisch aus 980 g
10 Tetrahydrofuran (THF) und 245 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben. Die Mischung wurde 3,5 Stunden auf dem Rollbrett gerollt, bis die maximale Teilchengröße 28 µm erreicht hatte. Die Pigmentsuspension wurde von den Stahlkugeln abgesiebt. Anschließend wurde die Suspension mittels einer Motorrakel mit einstellbarer Spaltgröße auf eine 25 µm dicke Aluminiumfolie gegossen. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel wurde die
15 beschichtete Folie 2 Stunden lang bei 160 °C getempert und anschließend zwischen zwei Stahlwalzen unter einem Druck von 6 bar verpreßt. Zur Herstellung von Prüflingen wurden Scheiben von 36 mm Durchmesser ausgestanzt und über Nacht im Vakuum wasserfrei getrocknet. Es wurde ein Flächengewicht von 275 g pro Quadratmeter gefunden. Die Schichtdicke betrug 115 µm und die Porosität 34 Vol.%. Der spezifische Widerstand der
20 Schicht einschließlich der Folie und des Übergangswiderstandes wurde mit 65 Ωcm bestimmt.

Die Prüflinge wurden in einer elektrochemischen Zelle mit Lithiummetall als Gegenkathode geprüft. Für die Elektrode gemäß Beispiel 3 wurden folgende
25 elektrochemische Werte gemessen [Li-Auslagerung (Ladung) / Li-Einlagerung (Entladung)] :

Kapazität 1. Zyklus: 112/104 mAh/g für die Schicht und 132/122 mAh/g für den Spinell

Kapazität 10. Zyklus: 99/98 mAh/g für die Schicht und 117/115 mAh/g für den Spinell

Belastbarkeit: 96,5 %

Beispiel 4: Herstellung einer pigmentbeschichteten Dünnschichtelektrode 2

In eine Apparatur gemäß Beispiel 3 wurden folgende Pigmente eingewogen: 1259 g Lithiummanganoxid (Li/Mn-Spinell) gemäß Beispiel 2 mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 m²/g, 76 g Leitruß mit einer spezifischen Oberfläche von 40 bis 400 m²/g und 76 g Graphit. Nach der Durchmischung der Pigmente wurde eine Lösung aus 86 g eines polymeren fluorhaltigen Bindemittels mit einem Fluorgehalt von 70 Gew.% in einem Lösungsmittelgemisch aus 769 g Tetrahydrofuran (THF) und 330 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden auf dem Rollbrett gerollt, bis die maximale Teilchengröße 14 µm erreicht hatte. Die Pigmentsuspension wurde wie in Beispiel 3 weiterbehandelt und anschließend auf eine Aluminiumfolie gegossen, getempert und verdichtet. Zur Herstellung von Prüflingen wurden Scheiben von 36 mm Durchmesser ausgestanzt und über Nacht im Vakuum wasserfrei getrocknet. Es wurde ein Flächengewicht von 251 g pro Quadratmeter gefunden. Die Schichtdicke betrug 104 µm und die Porosität 33 Vol.%. Der spezifische Widerstand der Schicht einschließlich der Folie und des Übergangswiderstandes wurde mit 120 Ωcm bestimmt. Die Prüflinge wurden in einer elektrochemischen Zelle mit Lithiummetall als Gegenkathode geprüft.

Für die Elektrode gemäß Beispiel 4 wurden folgende elektrochemische Werte gemessen:

Kapazität 1. Zyklus: 102/95 mAh/g für die Schicht und 122/113 mAh/g für den Spinell

Kapazität 10. Zyklus: 92/91 mAh/g für die Schicht und 109/108 mAh/g für den Spinell

Belastbarkeit: 95,2 %

Vergleichsbeispiel:

In eine Apparatur gemäß Beispiel 3 wurden 1147 g eines handelsüblichen Lithiummanganoxids (Li/Mn-Spinell) mit einem Intraporenvolumen von 0,04 ml/g im Größenbereich der Intraporen von 0,3 bis 6,8 µm sowie einem Volumen aus der Rauigkeit der Oberfläche (Poren < 0,3 µm) von 0,04 ml/g, einer spezifischen Oberfläche von 1,2 m²/g, 70 g Graphit gemäß Beispiel 3 sowie 70 g Leitruß gemäß Beispiel 3 eingewogen. Als

Bindemittel wurde eine Lösung von 71 g des Copolymeren aus Beispiel 3 in einem Lösungsmittelgemisch aus 890 g THF und 222 g NMP eingesetzt. Hier wurden Bindemittel- und Lösungsmittelmengen der vergrößerten Oberfläche des Spinells angepaßt.

5

Die Apparatur wurde auf dem Rollbrett gerollt bis die maximale Teilchengröße von 30 µm erreicht war. Die Beschichtung und Verdichtung der Schicht auf der Aluminiumfolie erfolgte wie in Beispiel 3. Es wurde ein Flächengewicht von 237 g/m², eine Schichtdicke von 101 µm, eine Porosität von 34 Vol.% und ein spezifischer Widerstand (einschließlich Aluminiumfolie und Übergangswiderstand) von 25 Ωcm ermittelt.

10

Aus der so hergestellten Elektrodenfolie wurden Prüflinge mit einem Durchmesser von 36 mm ausgestanzt und in einer Zelle mit Lithiummetall als Gegenelektrode geprüft.

Es wurden folgende elektrochemische Werte gemessen:

- 15 Kapazität 1.Zyklus: 116/107 mAh/g für die Schicht und 139/128 mAh/g für den Spinell
Kapazität 10. Zyklus: 107/105 mAh/g für die Schicht und 127/126 mAh/g für den Spinell
Belastbarkeit: 85,7 %

Analytische Untersuchungen:

20

1. Porengrößenverteilung:

Die Porengrößenverteilung im Porengrößenbereich zwischen 0,01 und 100 µm wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode mit einem Autopore II Gerät (nach DIN 66133) bestimmt. Mit dieser Methode können u. a. Intraporen, also die Poren innerhalb eines
25 zusammenhängenden Agglomerates und Interporen, also die Poren zwischen verschiedenen Agglomeraten erfaßt werden. Auch weitere Poren (größer als 50 µm), die sich aus der lockeren Schüttung eines Pulvers ergeben ebenso wie Poren (kleiner als ca. 0,3 µm), die mit der Rauigkeit der Oberfläche zusammenhängen, werden erfaßt.

30

Zusätzlich können Intraporen mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen sichtbar gemacht werden. Interporen sind natürlicherweise von der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und der Form abhängig. So beträgt die Interporengröße in etwa ein Drittel der Teilchengröße.

5

2. Spezifische Oberfläche:

Die spezifische Oberfläche (BET) wurde mit einem Ströhlein-Areameter der Firma Ströhlein, Düsseldorf, nach dem Einpunkt-Differenz-Verfahren nach Haul und Dümbgen
10 (in Anlehnung an DIN 66131) bestimmt. Die Trocknung der Pigmente erfolgte bei 140 °C während mindestens 12 Stunden.

3. Teilchengrößenverteilung:

15 Die Teilchengrößenverteilung wurde per Laserbeugung in einem SYMPATEC HELOS Gerät bestimmt. Dabei wurde eine Spatelspitze des zu untersuchenden Pulvers in das zirkulierende Wasserbad gegeben (optische Konzentration: ca. 15-50%). Die Teilchen wurden 50 Sekunden vor und während der 10 Sekunden dauernden Messung mit Ultraschall verteilt. Bei dieser Messung wird im wesentlichen der Durchmesser der
20 zusammenhängenden Agglomerate erfaßt.

4. Pulverladungsdaten:

Die Pulverladungsdaten wurden folgendermaßen bestimmt:

25 Zunächst wurden Hilfsstoffe in einer Mühle gemischt: 1 g Ruß (z.B. Vulcan XC-72 oder Ensaco 250) plus 1 g Graphit (SFG 10) plus 2,2 g PVDF (Aldrich).

Mit einem Schnellrührer wurde ein Lack aus 2 g Spinell plus 0,4 g Hilfsstoffe in NMP (N-Methylpyrrolidon) gerührt. Zur Herstellung der zu prüfenden Schicht wurde der Lack in bis
30 zu 4 Wiederholungsgängen auf den jeweils vorgetrockneten und leicht erwärmten Titan-

Ableiter gesprüht. Die Fläche des Stromableiters betrug $1,3 \text{ cm}^2$. Zwischendurch wurde der Lack jedesmal mit dem Schnellrührer homogenisiert und sofort weiterverarbeitet, um einer möglichen Entmischung der Feststoffe entgegenzuwirken.

- 5 Der Lack wurde mit Hilfe einer Sprühpistole (air brush Sprühpistole) auf den vorgewärmten Titanableiter gesprüht und getrocknet. Der für die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Messung kritischste Schritt war die Wägung der getrockneten Schicht auf dem Ti-Ableiter. Die Schicht wog etwa 25 mg; sie wurde mit 0,1 mg Auflösung gewogen, entsprechend einem Fehler von 0,4%, bei Differenzwägung maximal 0,8%, im Mittel
10 jedoch weniger.

Die Elektroden wurden im Ölpumpenvakuum bei 120°C mindestens 12 Stunden lang getrocknet, bevor sie in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten zu einer elektrochemischen Zelle zusammengebaut wurden. Als Anode wurde Lithiummetall (Aldrich,
15 99,9%, 0,75 mm Dicke) verwendet und weiterhin wurde die handelsübliche Elektrolytlösung LP 30 (1 M LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat 1:1, Fa. Merck) verwendet. Der Separator war ein Glasflies von ca. 2 mm Dicke. Die Geometrie der Ladungsmeßzellen ist beschrieben in P. Novák, W. Scheifele, F. Joho, O. Haas, J. *Electrochem. Soc.* 142, 2544 (1995), siehe dort insbesondere Abbildung 1 (es wurde jedoch
20 ohne die dort gezeigte Referenzelektrode gearbeitet).

Die Ladungen und Entladungen erfolgten im Potentialbereich zwischen 3,3 und 4,4 Volt mit konstanten Strömen von $10 \mu\text{A}$ pro Milligramm Oxid, was zu Lade- und Entladedauern in der Größenordnung von jeweils über 10 Stunden führte.

25 5. Folienladungsdaten:

Die Folienladungsdaten wurden folgendermaßen bestimmt:

Die mit Lithiuminterkalationsoxid beschichteten Aluminiumabschnitte (Durchmesser 36 mm) wurden in der Schleuse einer Handschuhbox bei 120°C unter dem Vakuum einer

30 Ölpumpe

(Druck ca. 10^{-2} mbar) mindestens 12 Stunden lang getrocknet. Anschließend wurden sie unter trockener sauerstofffreier Argonatmosphäre weiterverarbeitet. Eine elektrochemische Zelle wurde hergestellt, indem ein Stapel aus dem beschichteten Aluminiumscheibchen, einem Separatorscheibchen (Celgard 2502, Firma Hoechst) und einem Lithiummetallscheibchen (Chemetall, 99%, 0,25 mm Dicke) zusammengefügt, mit handelsüblicher Elektrolytlösung LP 40 (1 M LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat 1:1, Fa. Merck) getränkt und zwischen zwei abgedichteten Stahlplatten unter einem Druck von ca. 6 bar zusammengepreßt wurde. Die Stahlplatte, die die beschichtete Aluminiumfolie berührte, war der Pluspol, die Stahlplatte, die das Lithiumscheibchen berührte, war der Minuspol.

10 Die Ladungen und Entladungen erfolgten im Potentialbereich zwischen 3,3 und 4,3 Volt mit konstanten Strömen von etwa $40 \mu\text{A}$ pro Milligramm Oxid, was zu Lade- und Entladedauern in der Größenordnung von jeweils über 2 Stunden führte. Die Ladungen und Entladungen wurden mindestens 10 mal wiederholt.

15 6. Belastbarkeit:

Die Belastbarkeit der Zelle wurde folgendermaßen bestimmt: eine geladene Zelle (Startwert 4,3 V) wurde nach der zweiten Ladung mit dem dreifachen Strom, also etwa $120 \mu\text{A}$ pro Milligramm Oxid (das entspricht einer Belastung von etwa $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$), bis zur

20 Entladeendspannung von 3,3 V schnellentladen. Die dabei ermittelte Ladung wurde ins Verhältnis zur Entladung mit einem 6mal kleineren Strom (also etwa $20 \mu\text{A}/\text{mg}$ Oxid) gesetzt.

Belastbarkeit = (Kapazität mit Belastung von $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$) / (Kapazität mit Belastung von

25 $0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) x 100 (%), gemessen im 2. Zyklus.

7. Spezifischer Widerstand:

Der spezifische Widerstand der Schicht wurde folgendermaßen bestimmt: Ein runder

30 Folienabschnitt von 10 cm^2 Fläche wurde zwischen zwei Metallplatten mit 6 bar

zusammengepreßt und nach 10 Sekunden der Durchtrittswiderstand gemessen. Der spezifische Widerstand ist gleich dem Durchtrittswiderstand (Einheit Ω) geteilt durch die Schichtdicke (Einheit cm) mal 10 cm^2 .

5 8. Verfahren zur Bestimmung des Intraporenvolumens

Das Intraporenvolumen wurde wie folgt bestimmt: Die Porengrößenverteilung im Porengrößenbereich zwischen 0,01 und 100 μm wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode mit einem Autopore II Gerät (nach DIN 66133) bestimmt. Daneben wurde der d_{50} Wert der
10 Teilchengrößenverteilung durch Laserbeugung bestimmt. Das Intraporenvolumen ist das Porenvolumen integriert im Bereich von 0,3 μm bis zum Wert $d_{50}/4$ (μm).

Patentansprüche

1. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen für Dünnschichtelektroden in Form von Agglomeraten, wobei die Agglomerate
 - eine gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 0,1 bis 3 m²/g,
 - eine am d₅₀-Wert bestimmte Agglomeratgröße von größer als 6 µm ,
 - einen am d₉₀-Wert bestimmten Durchmesser von 100 µm oder kleiner undIntraporen mit einer Größe von $0,3 \mu\text{m} \leq d_{\text{intra}} \leq d_{50}/4 \mu\text{m}$ besitzen, sowie ein Intraporenvolumen von mindestens 0,08 ml/g aufweisen.
2. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß Anspruch 1, wobei die spezifische BET-Oberfläche 0,3 bis 1,5 m²/g beträgt.
3. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß Anspruch 1, wobei die spezifische BET-Oberfläche 0,5 bis 1,2 m²/g beträgt.
4. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die am d₅₀-Wert bestimmte Agglomeratgröße größer als 10 µm ist.
5. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei der am d₉₀-Wert bestimmte Durchmesser kleiner als 50 µm ist.
6. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei der am d₉₀-Wert bestimmte Durchmesser kleiner als 40 µm ist.
7. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindung gemäß Anspruch 1, wobei Lithiummanganoxid enthalten ist.

8. Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindung gemäß den Ansprüchen 2 bis 6, wobei Lithiummanganoxid enthalten ist.
- 5 9. Verfahren zur Herstellung von Lithiumoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen für Dünnschichtelektroden in Form von Agglomeraten gemäß Anspruch 1, durch
- 10 a) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Übergangsmetallverbindungen und darauffolgendes Tempern und Mahlen, wobei eine feinteilige Mischung erhalten wird;
- 15 b) Suspendieren des feinteiligen Gemisches in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen polymeren Bindemittels und nachfolgendes Sprühtrocknen, wobei Agglomerate erhalten werden; und
- c) Tempern der trockenen Agglomerate in oxidierender Atmosphäre bei 450°C bis 900°C.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen für Dünnschichtelektroden in Form von Agglomeraten gemäß Anspruch 1, durch
- 25 a) a1) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Manganverbindungen, wobei mindestens eine dieser Verbindungen oder die Summe aus allen Verbindungen soviel aktiven Sauerstoff enthält, daß die Anzahl der Äquivalente an aktivem Sauerstoff gleich oder größer der Anzahl der Lithiumatome ist,
- 30

- a2) Tempern des Gemisches unter Stickstoff, Argon, Luft, Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas bei 600 bis 1000 °C und einer Verweilzeit von 15 bis 120 min in einem Drehrohrofen,
- 5 a3) Mahlen des getemperten Gemisches zu einer feinteiligen Mischung;
- b) Suspendieren der feinteiligen Mischung in Wasser unter Zusatz eines mindestens teilweise wasserlöslichen Bindemittels und nachfolgendes Sprühtrocknen, wobei Agglomerate erhalten werden;
- 10 c) Tempern der trockenen Agglomerate in oxidierender Atmosphäre bei 450°C bis 900 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Tempern gemäß a2) sowie das Mahlen gemäß a3) zwei- oder mehrfach ausgeführt werden.
- 15 12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei das Suspendieren in Wasser unter Zusatz von Polyvinylalkohol als Bindemittel ausgeführt wird.
- 20 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei Polyvinylalkohol in einer Menge von 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Feststoffe, zugesetzt wird.
- 25 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das Tempern in oxidierender Atmosphäre in einem Drehrohrofen bei einer Temperatur von 725°C bis 900°C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 6 Stunden ausgeführt wird.
- 30 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das Tempern in oxidierender Atmosphäre in einem stationären Ofen bei einer Temperatur von 600°C bis 750°C mit einer Verweilzeit von mehr als 5 Stunden ausgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13 und 14 oder 15, wobei nach dem Tempern in oxidierender Atmosphäre der erhaltene Feststoff in Wasser unter Zusatz einer oder mehrerer alkalischer Lithiumverbindungen suspendiert und die Suspension bei einer Temperatur von 100°C bis 400°C sprühgetrocknet wird.
- 5 17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die alkalische Lithiumverbindung Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen ist.
- 10 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, wobei das innige Vermischen und/oder das Suspendieren unter Zusatz eines Bindemittels in Gegenwart eines Sinterhilfsmittels mit einer Konzentration von 0,1 bis 3 %, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Feststoffe, ausgeführt wird.
- 15 19. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das Sinterhilfsmittel ein Boroxid ist.
- 20 20. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei das Sinterhilfsmittel H_3BO_3 ist.
21. Dünnschichtelektrode für sekundäre Lithiumionenbatterien, enthaltend eine Lithiumoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindung gemäß Anspruch 1 als aktives Material.
22. Dünnschichtelektrode für sekundäre Lithiumionenbatterien, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 7 als aktives Material.
- 25 23. Dünnschichtelektrode für sekundäre Lithiumionenbatterien, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 8 als aktives Material.

24. Sekundäre Lithiumionenbatterie, enthaltend eine Lithiumoxid enthaltende Lithium-interkalationsverbindung gemäß Anspruch 1 als aktives Material der positiven Elektrode.
- 5 25. Sekundäre Lithiumionenbatterie, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 7 als aktives Material der positiven Elektrode.
26. Sekundäre Lithiumionenbatterie, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 8 als aktives Material der positiven Elektrode.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.